

TESIS DE MAESTRÍA EN CIENCIAS FÍSICAS

**DESARROLLO Y ESTUDIO DE NANOESTRUCTURAS
MULTIFERROICAS. NUEVOS SISTEMAS Y TÉCNICAS
PARA LA ELECTRÓNICA DE ESPÍN.**

Lucas Neñer
Maestrando

Dr. Martín Sirena
Director

Miembros del Jurado
Dr. Carlos Ramos
Dr. Julio Guimpel
Dra. Mara Granada

Diciembre de 2016

Laboratorio de Resonancias Magnéticas

Instituto Balseiro
Universidad Nacional de Cuyo
Comisión Nacional de Energía Atómica
Argentina

Índice de contenidos

Índice de contenidos	i
Resumen	iv
1. Introducción	1
1.1. Nuevos materiales ferroelectricos/ferromagnéticos	2
1.1.1. Titanato de estroncio ($SrTiO_3$):STO	2
1.1.2. Titanato de bario($BaTiO_3$):BTO	3
1.1.3. Manganita de lantano-bario($La_{1-x}Ba_xMnO_3$):LBMO	4
1.1.4. Bismutato titanio-hierro(Bi_2FeTiO_6):BFTO	5
2. Técnicas experimentales	6
2.1. Crecimiento y conformado de microsistemas	6
2.1.1. Crecimiento de películas delgadas por Sputtering	6
2.1.2. Técnicas de litografía óptica con máscaras	8
2.1.3. Ataques químicos y 'Ion Etching'	9
2.1.4. 'Lift-Off'	10
2.2. Caracterización de microsistemas y medición de propiedades	11
2.2.1. Difracción de rayos x	11
2.2.2. Magnetometría SQUID	11
2.2.3. Microscopía de fuerza atómica topográfica y de conducción	12
2.2.4. Medición de ferroelectricidad en películas delgadas	14
2.2.5. Microscopía de fuerza atómica piezoeléctrica: PFM	17
2.2.6. Mediciones de transporte eléctrico y capacitancia en películas delgadas	24
3. Caracterización de monocapas de nuevos materiales	25
3.1. Películas delgadas ferroeléctricas: BTO	25
3.1.1. Mediciones de ferroelectricidad en BTO	25
3.1.2. Ferroelectricidad mediante microscopía piezoeléctrica	28
3.1.3. Búsqueda de transiciones de fase en BTO	32

3.1.4.	Difracción de rayos X	33
3.1.5.	Análisis estructural	34
3.2.	Películas delgadas de manganitas: LBMO	36
3.2.1.	Modelo de conducción en manganitas	36
3.2.2.	Mediciones de transporte eléctrico y transiciones de fase	38
3.2.3.	Magnetorresistencia	41
3.2.4.	Efecto Hall	44
3.2.5.	Respuesta ferromagnética	45
3.2.6.	Difracción de rayos X	46
3.2.7.	Análisis estructural	47
3.3.	Películas delgadas de BFTO	49
3.3.1.	Respuesta magnética	49
3.3.2.	Respuesta eléctrica	49
3.3.3.	Rayos X	51
3.4.	Conclusiones de la caracterización de films	51
4.	Dispositivos compuestos tipo juntura	53
4.1.	Estudio de interacciones en sistemas BFTO/LBMO	53
4.1.1.	Respuesta ferromagnética	54
4.1.2.	Mediciones de transporte eléctrico	55
4.2.	Junturas túnel BFTO/LBMO	56
4.2.1.	Modelo de Simmons de conductividad túnel	56
4.2.2.	Imágenes de corriente túnel en bicapas y análisis estructural	57
4.2.3.	Curvas IV en bicapas	64
4.2.4.	Curvas IV depositando electrodos	65
4.3.	Conclusiones de la medición de interacciones LBMO/BFTO y junturas túnel	66
5.	Sistemas memristivos	68
5.1.	Análisis teórico	68
5.1.1.	Introducción	68
5.1.2.	Tipos de memristores y estado del arte	71
5.1.3.	Propuesta para nuevo dispositivo memristivo	72
5.2.	Desarrollo de dispositivos memristivos	75
5.2.1.	Proceso de fabricación	75
5.2.2.	Mediciones de resistividad variando la polarización	78
5.2.3.	Mediciones en modo autopolarizado	83
5.3.	Conclusiones de los sistemas memristivos	85
6.	Conclusiones generales	87

A. Patente del memristor desarrollado	90
A.1. Campo del invento	90
A.2. Estado de la técnica y problemas a solucionar	91
A.3. Síntesis del invento	92
A.4. Figuras	93
A.5. Forma preferida de realización del invento	96
A.6. Reivindicaciones	97
Agradecimientos	103

Resumen

Se fabricaron junturas túnel y microdispositivos memristivos aprovechando interacciones magnetoeléctricas presentes en materiales con estructura tipo perovskita, crecidos en forma de película delgada. Estos materiales son de gran interés debido a que presentan una fuerte correlación entre sus propiedades magnéticas, mecánicas y eléctricas.

También se realizó una caracterización básica completa de los materiales utilizados mediante múltiples técnicas, como microscopia de fuerza atómica piezoeléctrica, mediciones de transporte o difracción de rayos X, entre otras. Algunas de estas técnicas fueron desarrolladas durante la presente tesis.

Entre las aplicaciones tecnológicas que pueden aprovechar las propiedades de estos materiales y las interacciones entre ellos se encuentran los memristores, junturas túnel, sensores de campo eléctrico y magnético, memorias ferroeléctricas, entre otros. En muchos casos las aplicaciones se basan en poder fabricar sistemas multiferroicos compuestos, o sea, multicapas en las que se combinan propiedades magnéticas de algunos materiales con eléctricas de otros aprovechando fenómenos de acoplamiento magnetoeléctrico.

En una primera etapa se realizó una caracterización básica de las propiedades de films ferromagnéticos y ferroeléctricos. Durante esta etapa se implementó y optimizó la utilización de un microscopio de fuerza atómica (AFM) para la realización de mapeos de conductividad de ultra baja corriente (CAFM o TUNA) y de medición de respuesta piezo-eléctrica (PFM). Finalmente, en una segunda etapa del trabajo se buscaron interacciones, se fabricaron junturas túnel y se desarrollaron memristores multiferróicos compuestos, mediante un método nuevo desarrollado para la ocasión.

Se estudió la respuesta ferroeléctrica de films de $BaTiO_3$ crecidos sobre un sustrato de $SrTiO_3$ dopado y se detectó ferroelectricidad. Luego se puso en marcha un nuevo método para caracterizar la ferroelectricidad localmente en una película delgada, la microscopia de fuerza atómica piezoeléctrica, mediante la cual se pudieron obtener curvas de histéresis de la respuesta piezoeléctrica de los films para varios espesores, así como leer y escribir mapas de piezorrespuesta en las superficies. Esta respuesta está íntimamente relacionada con la remanencia de la ferroelectricidad en el material, al ser

sensible la deformación local a la polarización eléctrica.

Luego se midió la constante dieléctrica del material en forma de film como función de temperatura en búsqueda de transiciones de fase. No se observó ninguna. En el material bulk sí se observan con lo que es razonable pensar que las transiciones se bloquean con las tensiones con el sustrato. Para finalizar se analizó el modo de crecimiento estructural del material, presentando un crecimiento epitaxial.

Sobre films de $La_{0,8}Ba_{0,2}MnO_3$ se realizaron mediciones de resistividad, efecto Hall, magnetorresistencia y magnetización como función de campo magnético, temperatura y espesor. También se midió la respuesta ferromagnética a 5K. Se analizó el comportamiento del transporte eléctrico incluyendo la transición de fase metal-semiconductor del material como función del espesor, encontrando correlaciones entre los datos de resistividad, magnetorresistencia y topográficos. También se ajustaron algunos modelos fenomenológicos de conductividad en manganitas (modelo de doble intercambio y Anderson) sobre datos de resistividad obteniendo parámetros críticos del material. El análisis topográfico implica un crecimiento en terrazas de algunos μm de lado. Este tipo de crecimiento implica una falta de percolación completa para films más delgados que aproximadamente 10nm de espesor y una degradación de las propiedades eléctricas para films mas delgados.

Se hicieron mediciones de respuesta ferroeléctrica y ferromagnética de un film de 50nm de Bi_2FeTiO_6 . Se detectó un comportamiento paraeléctrico y paramagnético, sin histéresis en ninguno de los dos casos.

Se midió el parámetro de red de todos los materiales utilizados mediante difracción de rayos X.

Mediciones de magnetización y resistividad sugieren que al depositar 4.5nm de Bi_2FeTiO_6 sobre 30nm de $La_{0,8}Ba_{0,2}MnO_3$ la temperatura de transición del LBMO aumenta 25K respecto al LBMO solo, posiblemente por tensión estructural de la red a causa del BFTO.

Se fabricaron bicapas de Bi_2FeTiO_6 encima de $La_{0,8}Ba_{0,2}MnO_3$, con distintos espesores de BFTO. Luego se utilizó microscopía C-AFM para obtener imágenes de corriente túnel y curvas IV a través de la barrera superior. Se aplicó un modelo fenomenológico basado en el de Simmons y se obtuvieron diversos parámetros, incluyendo la longitud de atenuación $\lambda = (1,19 \pm 0,3)nm$, la energía de la barrera $\phi = (0,52 \pm 0,09)eV$ y el exponente de la tensión en curvas IV: $\alpha_0 = 2,7 \pm 0,6$, distinto del valor 2 predicho por el modelo de Simmons. También se midió corriente túnel depositando electrodos metálicos sobre la barrera de distintos tamaños.

Se desarrolló una nueva técnica para fabricar memristores utilizando los films estudiados. Se utiliza una capa de LBMO como material sensor debajo de BTO y se forma un canal de conducción con ambos elementos. Luego si se coloca un pad metálico conectado a tierra sobre el sistema y se introduce una corriente por el canal se puede

lograr que la caída de tensión sobre el LBMO polarice el film de BTO (modo autopolarizado). Si en simultáneo aparece una interacción entre la polarización del BTO y la conductividad del LBMO se debería medir una curva IV como la de un memristor. Se presentó una patente basada en esta idea en el INPI con aval de Conicet.

Se fabricaron estos dispositivos basados en interacciones con conexiones extras para realizar mediciones de interacción magnetoeléctrica y obtener curvas IV. Se verificó que hay un cambio en la resistividad del LBMO de hasta diez veces debido a la polarización del BTO al aplicar un campo eléctrico externo. Se detectó histéresis en este cambio con lo que parece mantenerse cierta remanencia en el efecto, al menos temporalmente.

Luego se conectó el dispositivo en modo autopolarizado y se midieron curvas IV. Se detectó comportamiento claramente memristivo con un efecto del orden del 5-10 % en la curva IV, con lo que el dispositivo funciona como se diseñó.

Palabras clave: NANOESTRUCTURA, MICROFABRICACIÓN, LBMO, BFTO, BTO, SPINTRONICA, TUNEL, JUNTURA, PELICULAS DELGADAS, MEMRISTOR, PFM

Capítulo 1

Introducción

“The Web as I envisaged it, we have not seen it yet. The future is still so much bigger than the past.”

— Tim Berners-Lee

Con el advenimiento de nuevas tecnologías de microfabricación, se ha abierto la posibilidad de fabricar dispositivos más complejos, más pequeños. Aprovechando las propiedades e interacciones entre materiales, se pueden fabricar desde sensores de campo magnético, hasta redes neuronales y memorias en espacios muy reducidos. La familia de materiales con estructura tipo perovskita resulta un muy buen candidato para realizar dispositivos, al variar mucho las propiedades físicas de sus miembros frente a estímulos externos y presentar buena compatibilidad entre sí.

Uno de los dispositivos desarrollados, fabricados y caracterizados en este trabajo es un memristor basado en una nueva técnica de fabricación. Ésta se desarrolló basándose en la interacción entre un material sensor que actúa de canal de conducción y un ferroeléctrico que perturba dicho canal. Los memristores son un elemento electrónico cuyo desarrollo posee un gran impacto tecnológico debido a la variedad de aplicaciones de los mismos. Se pueden utilizar en memorias no volátiles de alta velocidad y confiabilidad, así como elemento principal en el desarrollo de chips neuromórficos: estructuras artificiales que simulan el comportamiento de neuronas.

Por otro lado se fabricaron junturas túnel de un material nuevo con la misma estructura cristalina, Bi_2FeTiO_6 , obteniéndose parámetros críticos importantes para un futuro desarrollo de aplicaciones, entre las cuales se encuentran un tipo diferente de memristores basados en 'TER': Electrorresistencia Túnel.

Previo al desarrollo de dispositivos se fabricaron y caracterizaron sistemas de películas delgadas de estos nuevos materiales con estructura tipo perovskita, teniendo en mente el desarrollo de los dispositivos desarrollados u otros, que aprovechen sus propiedades y los acoplamientos producidos al poner en contacto dos o más de estos films.

A continuación se presentan los materiales utilizados, su estructura cristalina y las

propiedades básicas de cada uno así como las mediciones y dispositivos realizados con los mismos.

1.1. Nuevos materiales ferroelectricos/ferromagnéticos

1.1.1. Titanato de estroncio ($SrTiO_3$):STO

El titanato de estroncio es un óxido con estructura cristalina centrosimétrica. Presenta un comportamiento paraeléctrico y aislante a temperatura ambiente. En forma monocristalina es transparente.

A temperaturas por debajo de 4K presenta indicios de una transición ferroeléctrica, aunque se mantiene paraeléctrico por efectos de interferencia cuántica, con lo que se lo denomina 'paraeléctrico cuántico' [1]. Presenta una estructura cristalina con una celda unidad como la de la figura 1.1. Esta estructura se denomina de tipo perovskita y es la base de todos los materiales utilizados.

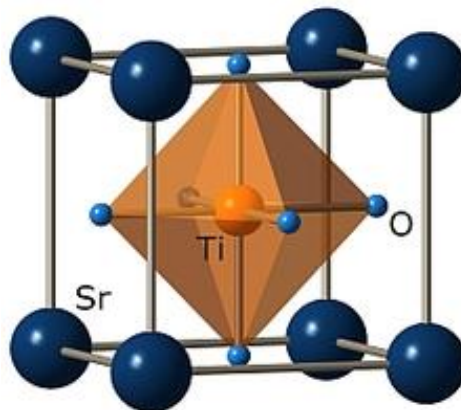


Figura 1.1: Celda unidad del $SrTiO_3$

En el STO el Oxígeno actúa con valencia 2−, el Estroncio con 2+ y el Titanio 4+.

Al ser aislante, estable y no presentar ferroelectricidad o respuesta ferromagnética en un amplio rango de temperaturas, se fabrica de manera industrial como sustrato para estudiar propiedades de películas delgadas de otros óxidos con parámetros de red similares, o como 'buffer layer' para empalmar parámetros de red diferentes en dispositivos.

Se fabrica también otra variante, en la que se dopa en material con varias concentraciones de Nb, volviéndose conductor y de color negro.

En este trabajo se lo utilizará como sustrato para todas las películas delgadas estudiadas con orientación (001), tanto en la variante aislante como en la conductora con 0.7 % de Nb ($\rho = 7 * 10^{-5} \Omega m$ [2]).

1.1.2. Titanato de bario($BaTiO_3$):BTO

El titanato de bario es un material estructuralmente idéntico al STO, pero reemplazando los iones Sr^{2+} por Ba^{2+} que son mas grandes. Este cambio produce como consecuencia fundamental que los iones Ti^{4+} tengan como estado estable una posición no centrada dentro de la celda unidad, como se muestra en la figura 1.2, generando un momento dipolar eléctrico efectivo.

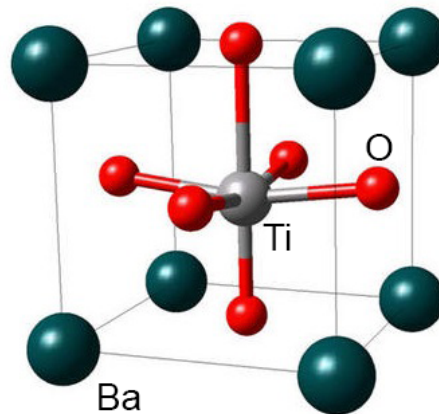


Figura 1.2: Celda unidad del $BaTiO_3$, se ve que el ion titanio no se encuentra centrado en la estructura.

Esta estructura, que es estable a temperatura ambiente, provoca que el material presente un comportamiento ferroeléctrico presentando un ciclo de histéresis en un gráfico de desplazamiento vs campo eléctrico. Es decir, si se fabrica un capacitor con este material, se observa remanencia de carga a tensión cero debido al momento dipolar de la estructura cristalina. Esto también causa una histéresis en su comportamiento piezoeléctrico.

En este trabajo se caracterizará la ferroelectricidad de este material por varios métodos, para películas delgadas crecidas por sputtering.

También se buscarán transiciones de fase como función de la temperatura del film, se realizarán mediciones de difracción de rayos X para determinar el parámetro de red y se realizará un análisis estructural del crecimiento. También se utilizará para calibrar una técnica de caracterización de piezoelectricidad utilizando microscopia de fuerza atómica, con la que se caracterizará la respuesta piezoeléctrica del film.

Luego se lo utilizará como material ferroeléctrico en la fabricación de memristores, aprovechando las propiedades de memoria de la ferroelectricidad para alterar un film sensor.

1.1.3. Manganita de lantano-bario($La_{1-x}Ba_xMnO_3$):LBMO

Este compuesto posee una estructura cristalina muy parecida a la del BTO y el STO, con la diferencia que las esquinas de la celda unidad están ocupadas por La^{3+} o Ba^{2+} en distintas concentraciones, mientras que el ion central es Mn^{3+} o Mn^{4+} para mantener la neutralidad de carga en el compuesto. La estructura se muestra en la figura 1.3.

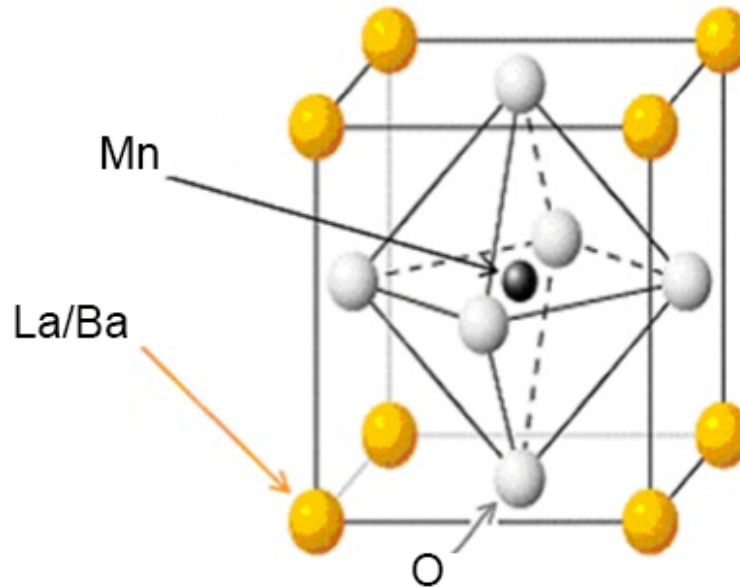


Figura 1.3: Celda unidad del $La_{1-x}Ba_xMnO_3$.

Este material es de gran interés debido a que presenta un acople entre sus propiedades magnéticas, mecánicas y de transporte eléctrico. A alta temperatura presenta un comportamiento semiconductor mientras que a bajas temperaturas resulta ferromagnético.

Este material, además, posee un mecanismo de conducción y una estructura de bandas sumamente sensible a perturbaciones químicas y a tensión mecánica en la estructura cristalina, con lo que es un material ideal para utilizar como sensor en aplicaciones tecnológicas.

En este trabajo se creció $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ en forma de film por sputtering sobre un sustrato de STO, se realizaron mediciones de transporte eléctrico, efecto Hall, magnetorresistencia y respuesta ferromagnética como función del campo magnético aplicado, temperatura y espesor de los films. Se midió el parámetro de red por difracción de rayos X y se realizó un análisis estructural del crecimiento.

También se utilizó como electrodo inferior en dispositivos tipo juntura túnel a temperatura ambiente.

Luego se utilizó como material sensor, junto con el BTO, en la construcción de dis-

positivos memristivos(ver capítulo 5), donde la ferroelectricidad del BTO se aprovechó para modificar la conductividad de este material.

1.1.4. Bismutato titanio-hierro(Bi_2FeTiO_6):BFTO

Éste es un material nuevo que se está comenzando a investigar. Se postula como multifuncional en el sentido que podría poseer propiedades multiferroicas a temperatura ambiente[3] con lo que resulta muy atractivo para aplicaciones en espintrónica. La estructura cristalina es del tipo doble perovskita, con los iones Bi^{3+} en los extremos de la estructura cúbica y el hierro-titanio en el centro, alternados, como se muestra en la figura 1.4.

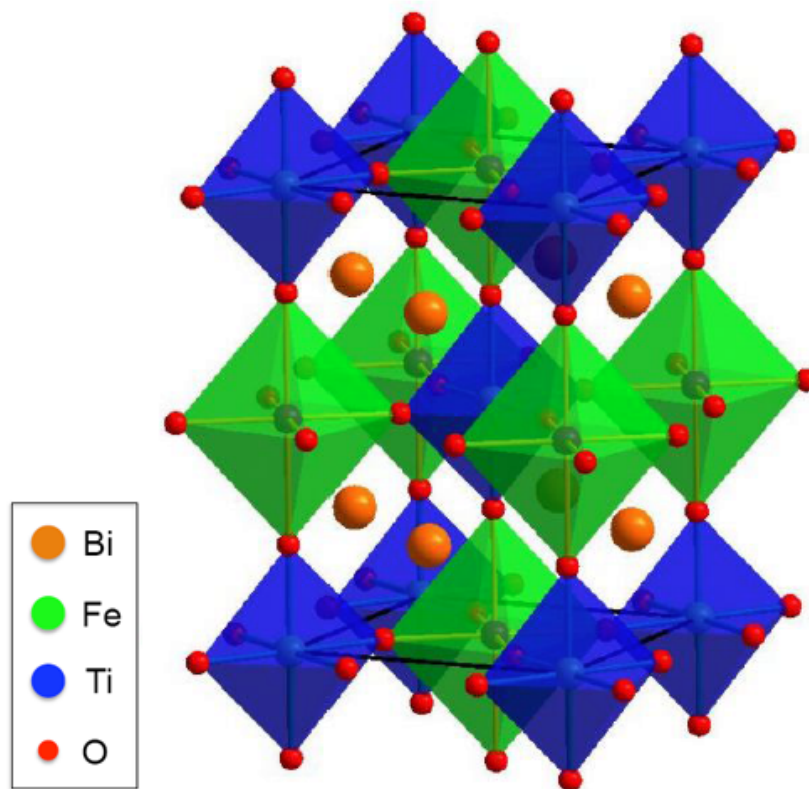


Figura 1.4: Red cristalina de Bi_2FeTiO_6

Se midieron propiedades magnéticas y eléctricas del material en forma de film de $50nm$ crecido sobre un sustrato de STO. También se depositó BFTO encima de un film de LBMO en búsqueda de interacciones entre los dos materiales.

Se fabricaron bicapas BFTO-LBMO utilizando el BFTO como aislante y el LBMO como electrodo inferior, se hizo circular corriente túnel a través del BFTO y se realizó un análisis estadístico del efecto utilizando microscopia C-AFM. También se obtuvieron curvas IV. Sobre los datos se utilizó un modelo semiempírico basado en el de Simmons (Ver sección 4.2.1). Luego se fabricaron junturas túnel depositando electrodos metálicos sobre la barrera, para disminuir el ruido.

Capítulo 2

Técnicas experimentales

“Any sufficiently advanced technology is indistinguishable from magic.”

— Arthur C. Clarke

2.1. Crecimiento y conformado de microsisistemas

En el presente trabajo se fabricarán dispositivos utilizando películas delgadas de los materiales descritos anteriormente, aprovechando interacciones entre ellos y sus propiedades magnéticas, eléctricas y mecánicas.

Previo a realizar los dispositivos, se estudiarán y caracterizarán las propiedades de los films aislados, en forma de monocapa, con el fin de entender los materiales por separado para poder utilizarlos luego.

Dado que algunos dispositivos requieren varios pasos de fabricación, es necesario contar con las herramientas y equipamiento adecuado. Se hicieron varios desarrollos de equipos y técnicas experimentales en el transcurso del trabajo además de las mediciones. Se detallará en cada caso.

A continuación se hará una descripción de las técnicas de microfabricación utilizadas.

2.1.1. Crecimiento de películas delgadas por Sputtering

El Sputtering es una técnica utilizada para crecer películas delgadas de muy buena calidad sobre gran variedad de sustratos. Se puede utilizar para hacer depósitos de materiales tanto aislantes como conductores. Funciona colocando una pastilla (un blanco) del material que se quiere depositar enfrente al sustrato sobre el que se desea crecer la película. A continuación se introducen gases que pueden ser o no inertes de acuerdo

al material a depositar. Las presiones de los gases suelen ser del orden de 100mTorr para óxidos o 5mTorr para metales.

Con el fin de lograr un depósito se deben arrancar átomos del blanco, esto se realiza ionizando el gas alrededor del mismo mediante la aplicación de alta tensión DC en caso de querer depositar materiales conductores, o mediante RF si el blanco es aislante.

Los iones del gas golpearán la superficie y arrancarán átomos del material. Se colocan imanes debajo del blanco como trampa de electrones para mantener ionizado el gas. De acuerdo a la distribución de imanes cambiará la distribución espacial del plasma y la tasa de depósito.

El crecimiento se produce cuando los iones del plasma entran en contacto con el sustrato. Con lo que variando la posición de depósito también cambia la velocidad y estequiometría del film.

La presencia de gases no inertes permite el depósito de óxidos u otros compuestos químicos a partir de blancos mas simples, además de favorecer ciertas estructuras de acuerdo a la presión parcial del gas.

En la figura 2.1 se muestra un ejemplo del proceso de sputtering de un metal en presencia de atmósfera de argón y oxígeno, depositando un óxido del metal del blanco.

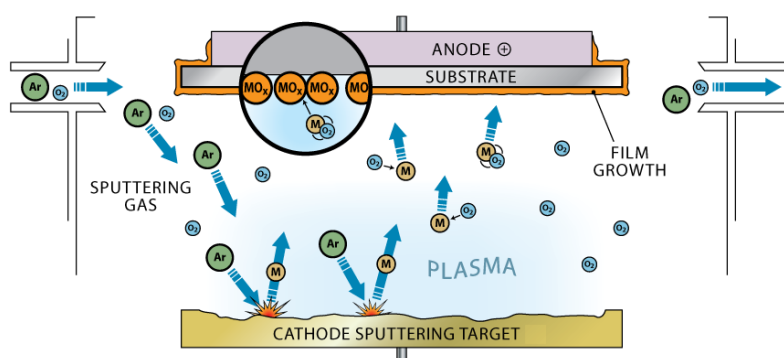


Figura 2.1: Ejemplo de crecimiento por Sputtering de un óxido metálico[4] a partir del metal en presencia de atmósfera oxidante.

Para favorecer el crecimiento epitaxial de las películas delgadas, principalmente de óxidos, es fundamental calentar el sustrato durante el proceso de depósito. Ésto favorece la movilidad de los iones sobre el sustrato permitiendo que se acomoden a medida que crece el film. En caso de films con estructura cristalina compleja crecerá la que sea mas favorecida por las condiciones de depósito y el sustrato elegido. Con lo que resulta fundamental elegir estas condiciones correctamente.

Las condiciones de crecimiento utilizadas en éste trabajo son, para las películas delgadas de BTO y LBMO, una atmósfera 9:1 de Ar : O₂ a 400mtorr, el sustrato a 720°C a aproximadamente 5cm de distancia del blanco. Como excitación se utilizan

25W de RF para el BTO y 25W DC para el LBMO. Estas condiciones dan tasas de crecimiento de 2nm/min de BTO y 3.5nm/min de LBMO.

Después de finalizar el depósito y antes de enfriar el sustrato se introduce O_2 a alta presión, 100torr, con el fin de permitirle a la muestra estabilizar la estequiometría de oxígeno y lograr un film parejo. Se deja en esas condiciones 5min y luego se enfría el sustrato sin retirar el oxígeno.

El BFTO se creció en una atmósfera 4:1 de $Ar : O_2$ a 675°C. Los demás parámetros igual a los otros materiales.

2.1.2. Técnicas de litografía óptica con máscaras

La litografía es el proceso mediante el cual se enmascara un sistema con el fin de realizar un depósito o ataque de manera selectiva. El proceso comienza con el depósito de una capa de fotoresina. Ésta es una sustancia que al ser iluminada por luz de longitud de onda específica se vuelve soluble (resina positiva) o insoluble (resina negativa) en un determinado producto químico (revelador).

Una manera de aplicar una capa de fotoresina sobre un sistema es mediante "spin coating", proceso esquematizado en la figura 2.2.

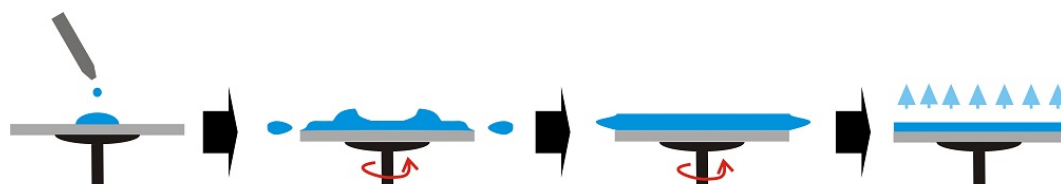


Figura 2.2: Diagrama esquemático del proceso de spin coating[5]. De izquierda a derecha, (1): Colocación de fotoresina en el centro del sustrato, (2): La fotoresina se esparce por el sustrato por fuerza centrífuga, (3): El film termina de estabilizarse mientras gira a velocidad constante, (4): La rotación se detiene y se puede desmontar el sustrato del equipo.

El proceso consiste en aplicar fotoresina en medio del sustrato y luego esparcirla por fuerza centrífuga. El espesor final estará dado por la viscosidad y por la velocidad de rotación.

A continuación se realiza un recocido de la fotoresina con el fin de endurecerla. Los detalles de este paso dependen de cada fabricante.

Para iluminar de forma selectiva a la fotoresina se coloca una máscara y se ilumina con la luz a la que es fotosensible. La máscara consiste en un vidrio cromado con el diseño grabado en la superficie. El tiempo de exposición es importante si se quieren lograr detalles pequeños, del orden del micrón. Si se sobreexpone la luz afectará también a la resina cubierta cerca de los bordes de la máscara. Y si se subexpone, el revelador no actuará de manera satisfactoria.

Luego se realiza el proceso de revelado, con el revelador especificado por el fabricante.

En la figura 2.3 se esquematiza un proceso de litografía sobre resina positiva.

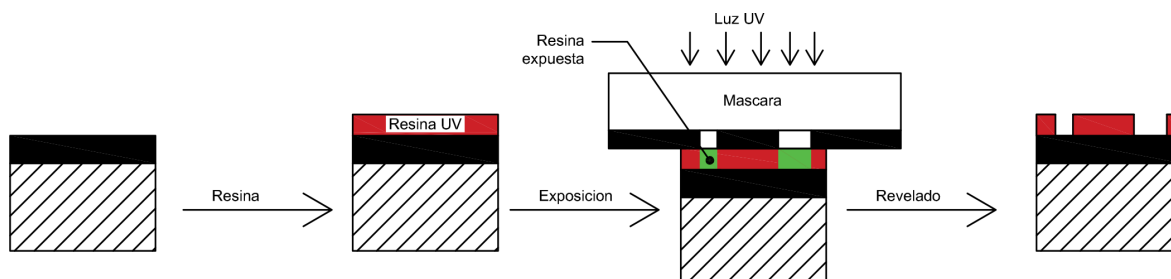


Figura 2.3: Ejemplo de proceso de litografía donde se expone y revela una capa de fotoresina positiva.

En este trabajo se utilizó la resina MICROPOSIT [6] y AZ400K como revelador.

2.1.3. Ataques químicos y 'Ion Etching'

Con el fin de fabricar microsistemas suele ser importante realizar uno o varios ataques a la superficie de manera controlada, con el fin de remover una o mas capas depositadas de forma selectiva. Se suele realizar después de un proceso de litografía, por lo que se pueden generar microestructuras complejas tridimensionales a escala nanométrica.

Uno de los métodos mas simples de ataque es el químico. Consiste en introducir el sistema enmascarado en una solución que reaccione con las capas superiores depositadas, en general ácidos o bases fuertes. Las zonas expuestas reaccionarán y abandonarán el dispositivo. La gran desventaja de esta técnica es que muchas veces resulta difícil el ataque selectivo, o sea, encontrar productos químicos que reaccionen con algunos materiales y no con otros. Además los ataques no suelen resultar parejos a escala nano, como es necesario en muchos casos.

Otra técnica de ataque utilizada es el iónico o 'Ion Etching'. Ésta se basa en generar plasma mediante RF encima de la muestra, de forma que los iones ataquen la superficie. En caso que se utilice un gas inerte, como el Argón, el ataque a la superficie de la muestra será solo por transferencia de impulso, mientras que si se utilizan iones reactivos con el sistema se pueden lograr ataques selectivos al elegir correctamente los gases. Por ejemplo se suelen utilizar iones de oxígeno para remover películas orgánicas.

La gran ventaja que posee esta técnica es que es muy controlable en velocidad de ataque. Se puede utilizar para remover capas finas sin dañar las inferiores controlando el tiempo y potencia de RF del proceso.

Sea cual sea el método de ataque elegido, el objetivo es lograr el conformado de un film como se muestra en la figura 2.4.

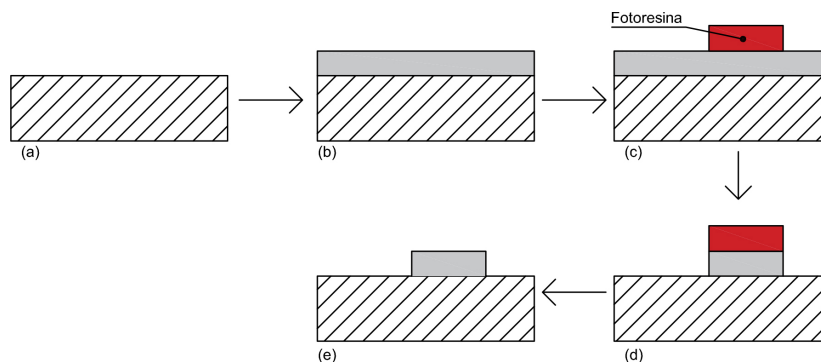


Figura 2.4: Proceso de conformado de films por ataque: (a):sustrato vacío, (b):depósito del material superior, (c):aplicación de fotoresina con el patrón deseado, (d):ataque al material superior, (e): limpieza de la fotoresina.

2.1.4. 'Lift-Off'

El lift-off es una técnica de microfabricación que se utiliza para generar microestructuras sin ataques químicos o iónicos a las superficies. En ese sentido es una técnica aditiva en vez de sustractiva.

Un diagrama que esquematiza el proceso se muestra en la figura 2.5.

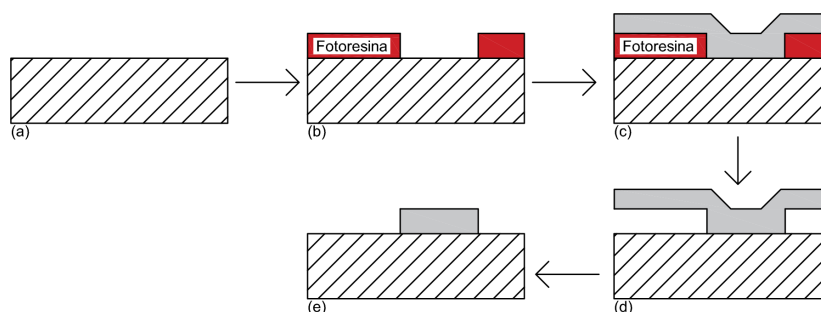


Figura 2.5: proceso de Lift-Off: (a):sustrato vacío, (b):aplicación de fotoresina (capa de sacrificio) con el patrón inverso al deseado, (c):depósito del material superior, (d):retiro de la fotoresina, (e): limpieza de restos del material superior.

El primer paso consiste en aplicar una capa de sacrificio con el patrón inverso al que se desea sobre el sustrato, típicamente se utiliza fotoresina aunque se pueden realizar procesos más complejos con otros materiales.

A continuación se deposita el material superior, seguido de la remoción de la capa de sacrificio. En el caso de fotoresina este paso se realiza sumergiendo el sistema en acetona. El material superior estará sujeto al sustrato sólo donde no se haya colocado la capa de sacrificio. Gran parte del material superior no adherido será removido junto el material de sacrificio. Lo demás se puede remover con ultrasonido.

Este método tiene como desventaja que ejerce grandes fuerzas laterales sobre el material superior a la hora de limpiar. Esencialmente se arranca el film mecánicamente por lo que la zona en contacto con el sustrato debe estar muy firme. En sistemas chicos estas fuerzas laterales hacen que esta técnica sea inviable y se deba recurrir a procesos

sustractivos.

2.2. Caracterización de microsistemas y medición de propiedades

Con el fin de estudiar las propiedades de los sistemas fabricados se utilizarán una variedad de técnicas de acuerdo a lo que se desee medir. A continuación se hará una descripción de los distintos equipos y técnicas utilizadas en la caracterización.

2.2.1. Difracción de rayos x

Esta técnica se utiliza para determinar los parámetros de red de las estructuras cristalinas presentes en una muestra. Funciona iluminando la muestra con rayos X en un ángulo θ y midiendo la intensidad de la radiación reflejada en la dirección $\pi - \theta$, como se muestra en la figura 2.6(a).

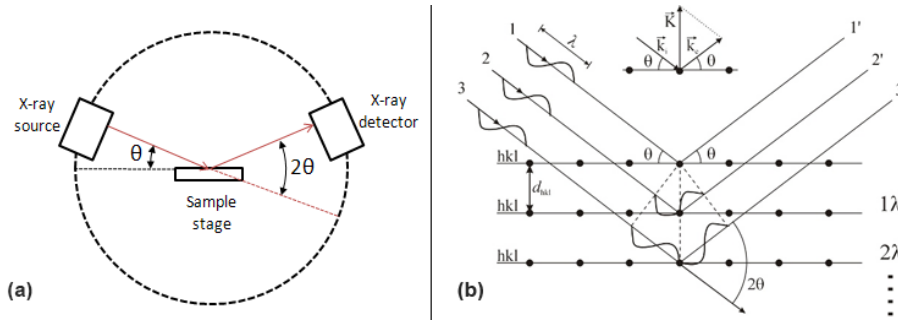


Figura 2.6: (a): Ubicación del sensor y de la fuente respecto a la muestra en la difracción de rayos x. (b): Esquema de la interacción entre los rayos x y los planos cristalinos de la muestra. Se producirá o no interferencia constructiva de acuerdo al ángulo θ .

Se puede deducir por análisis geométrico de la figura 2.6(b) que la condición para lograr interferencia constructiva viene dada por:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

con n un número natural. Esta es la denominada ley de Bragg.

Del análisis de la intensidad recibida como función del ángulo se determina el parámetro de red en la dirección perpendicular al plano.

2.2.2. Magnetometría SQUID

El SQUID (superconducting quantum interference device) es un dispositivo basado en dos junturas Josephson en paralelo, en un loop superconductor. [7].

En base a éste se puede construir un magnetómetro extremadamente sensible, ideal para medir la magnetización de muestras pequeñas como los films utilizados.

En su versión más simple se aplica una corriente fija al circuito superconductor, y la caída de tensión sobre las junturas Josephson será proporcional al flujo magnético dentro del loop. Se muestra esquemáticamente en la figura 2.7.

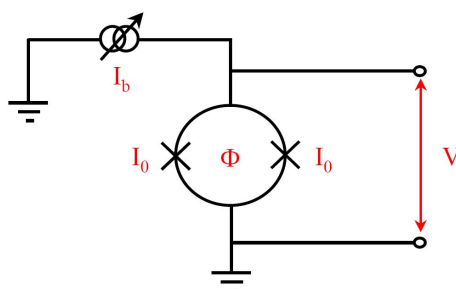


Figura 2.7: Método de medición de flujo magnético con un magnetómetro SQUID en DC. Se introduce una corriente constante en un loop superconductor con dos junturas Josephson. La caída de tensión sobre el loop es proporcional al flujo magnético encerrado.

En el presente trabajo se utilizará un magnetómetro SQUID comercial marca Quantum Design para caracterizar los films ferromagnéticos.

2.2.3. Microscopía de fuerza atómica topográfica y de conducción

La microscopia de fuerza atómica (AFM) es una técnica de barrido de punta que se utiliza para obtener perfiles topográficos de una superficie de un film. Además, utilizando las técnicas de medición adecuadas, se pueden obtener mapas bidimensionales de otras propiedades, como magnetización, conductividad de una superficie o respuesta piezoeléctrica, entre otros modos.

El equipo es como se lo muestra en la figura 2.8(a).

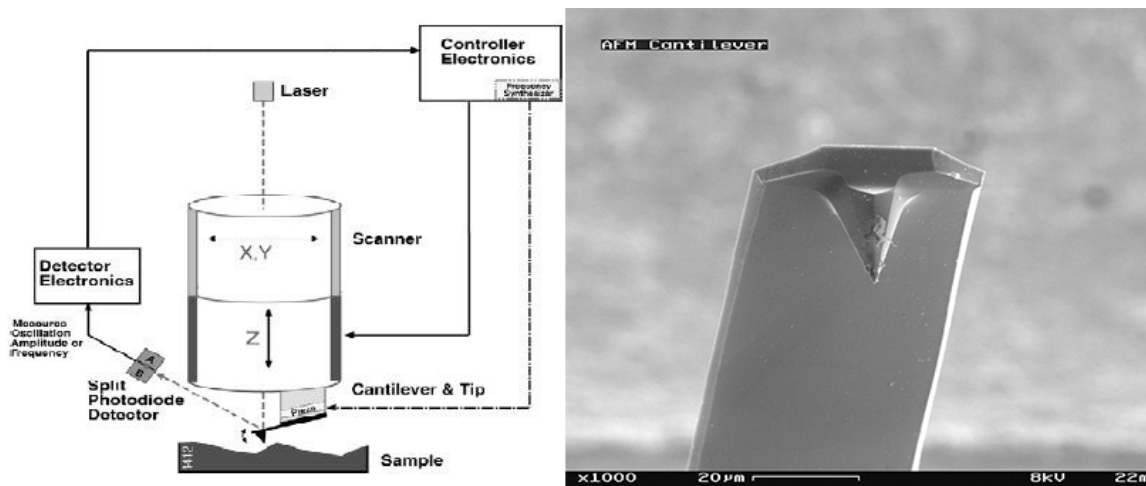


Figura 2.8: (a):Esquema de un microscopio AFM, (b): Imagen obtenida mediante un SEM de una punta de microscopio AFM. [8]

Éste posee una plataforma piezoeléctrica de tres ejes, en cuyo extremo se coloca una 'punta' de resolución nanométrica (ver fig.2.8(b)) al final de un brazo que puede flexionarse levemente. Este brazo, denominado 'cantilever' es iluminado desde atrás por un láser. El reflejo de éste es detectado por un conjunto de fotodiodos distribuidos en cuatro cuadrantes, con el objeto de poder detectar la deflexión del cantilever provocada por la interacción de la punta con la superficie.

En el modo más simple de uso (denominado 'de contacto') el sistema funciona en lazo cerrado moviendo el piezoeléctrico del eje z (de donde se obtiene la información topográfica), con el fin de mantener constante la deflexión medida por el fotodiodo. Este proceso se realiza de forma dinámica mientras se realiza un barrido en XY con los piezoeléctricos correspondientes. De esta manera se obtuvo información topográfica de los films crecidos.

Un complemento muy versátil al modo de contacto es el denominado 'CAFM' o AFM de conducción, en el que se utiliza una punta conductora (Pt-Ir o diamante dopado con Boro) y se aplica una diferencia de potencial entre la muestra y la punta. Al mismo tiempo que se obtiene la información topográfica se mide la corriente que atraviesa la muestra/punta, registrando un mapa bidimensional de la conductividad. Otra aplicación del CAFM es la obtención de curvas IV. Se deja el cantilever estático y se realiza un barrido en tensión. En simultáneo se registra la corriente a través de la punta.

Las corrientes medidas pueden ser muy chicas en caso de utilizar materiales muy aislantes. Para esto se cuenta con un módulo amplificador de corriente de alta ganancia (en la escala más sensible, 1pA/V).

En este trabajo se utilizó este modo para caracterizar la corriente túnel a través de una capa de material aislante, depositada encima de una capa conductora.

También se armó y puso a punto un nuevo modo de medición: AFM piezoeléctrico

o PFM que permite caracterizar la respuesta piezoeléctrica de películas delgadas con mínima perturbación del film. Se detallará el desarrollo de esta técnica en la sección 2.2.5.

2.2.4. Medición de ferroelectricidad en películas delgadas

Algunos de los materiales utilizados presentan propiedades ferroeléctricas. Esto quiere decir que al aplicarle un campo eléctrico externo y luego retirarlo, el sistema mantiene un campo eléctrico remanente.

El fenómeno tiene como origen la aparición de momentos dipolares en la estructura cristalina del sólido, en general debido a la presencia de algún ión no centrado en la celda unidad que, por simetría, posea varias posiciones estables de equilibrio. Al aplicarle un campo eléctrico externo al sólido se podrá 'elegir' una posición preferencial del ión generando una polarización eléctrica que permanece aún cuando se remueva el campo aplicado.

La forma típica de caracterizar la ferroelectricidad es fabricar un capacitor con el material a estudiar como dieléctrico y medir la curva de desplazamiento eléctrico (carga/área) como función del campo eléctrico aplicado.

Esto es análogo a graficar la magnetización como función del campo magnético en un ferromagneto.

Se mencionarán dos métodos de realizar estos gráficos así como los inconvenientes y dificultades que presenta cada uno.

Método de Sawyer-tower

Este método fué utilizado en 1930 por Sawyer y Tower con el fin de obtener curvas de polarización como función de campo eléctrico en sales de Rochelle[9], que presentan propiedades ferroeléctricas. El circuito es el que se muestra en la figura 2.9.

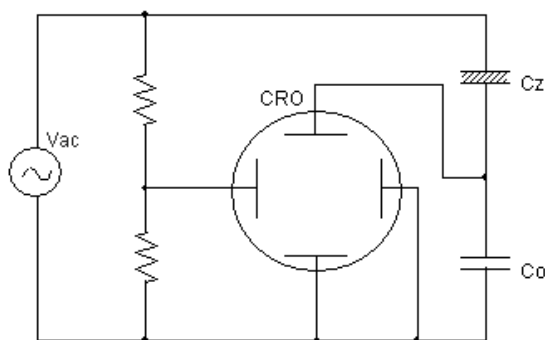


Figura 2.9: Circuito del método de Sawyer-Tower para obtener curvas P-E

C_z es un capacitor que utiliza como dieléctrico el material a estudiar, y C_0 debe elegirse de forma que $C_0 \gg C_z$, para que $V_{C_z} \approx V_{ac}$.

Por otro lado, como los dos capacitores se encuentran en serie, $Q_{C_0} = Q_{C_z}$ por lo que $V_{C_0} = Q_{C_z}/C_0$.

De esta forma en el osciloscopio se graficará la carga del capacitor C_z (dividido por C_0) como función de la tensión sobre el mismo (ver figura 2.10).

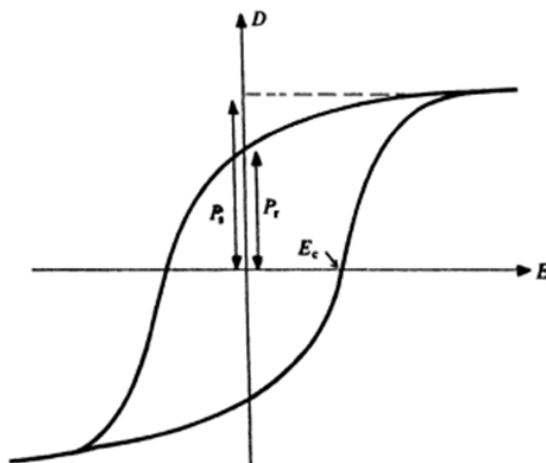


Figura 2.10: Ejemplo de ciclo D-E de un material ferroeléctrico[10]. Se muestra el campo coercitivo E_c , la polarización espontánea P_s y la polarización remanente P_r . De [11].

Aunque este método parezca ideal por su sencillez, tiene como problema que si alguno de los dos capacitores tiene pérdidas (que es razonable para C_z , dado que no es un capacitor normal) se observará en el eje Y del osciloscopio un corrimiento de fase dado por la componente resistiva. Este efecto provoca que los ciclos aparezcan mas abiertos de lo que deberían ser.

Si además de poseer pérdidas, el dieléctrico del capacitor C_z tuviera un comportamiento no lineal, se podría ver en el osciloscopio una imagen similar a la de un ferroeléctrico sin que lo sea. O sea, un material no lineal con pérdidas devuelve una señal similar a un ferroeléctrico. En la figura 2.11 se muestra este efecto tal como aparece en [10].

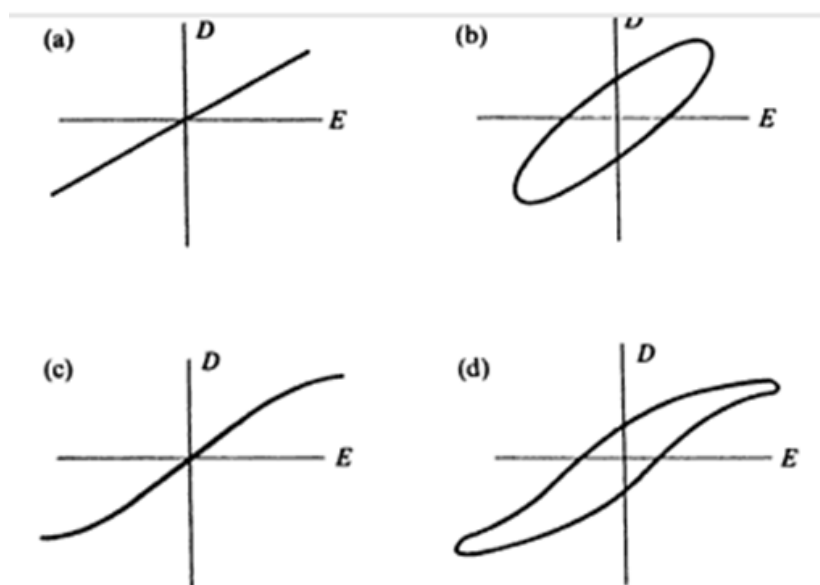


Figura 2.11: Ejemplos de mediciones de ciclos D-E mediante el método Sawyer-Tower para distintos materiales no ferroeléctricos[10]: (a): Dielectrico lineal, (b):Dielectrico con pérdidas(conductor), (c):Dielectrico no lineal, (d):Dielectrico no lineal con pérdidas. De [10].

Este inconveniente ha provocado que históricamente se hayan considerado ferroeléctricos algunos materiales que no lo son [10]. Se resuelve por completo en el método que se discutirá en la siguiente sección.

Método de doble onda

Esta técnica, implementada por primera vez en 2008 por M. Fukunaga y Y. Noda[12], permite obtener ciclos ferroeléctricos puros, eliminando la componente sin histéresis de la medición.

En relación al hardware utiliza un circuito muy similar al utilizado en el Sawyer-Tower, con la diferencia de que en este caso se reemplaza la fuente V_{ac} por un generador de funciones arbitrarias, y se registran las tensiones de ambos canales del osciloscopio como función del tiempo. El circuito planteado en [12] es el de la figura 2.12.

El amplificador de alta tensión puede utilizarse o no dependiendo del tamaño de la muestra. Como en este trabajo se utilizaron películas delgadas, no hizo falta alta tensión.

Lo ingenioso de este método se encuentra no tanto en el hardware como en el software. La manera de eliminar la parte sin histéresis del ciclo consiste en aplicarle a la muestra dos hemisiclos consecutivos en cada dirección, capturando las tensiones sobre C_0 y la tensión total (al igual que en Sawyer-Tower, $C_0 \gg C_{sample}$).

A continuación se resta la señal obtenida sobre C_0 en el segundo hemisiclo a la obtenida durante el primero. Esa resta es finalmente la que resulta proporcional al desplazamiento producido por la parte ferroeléctrica. Al haber aplicado el primer he-

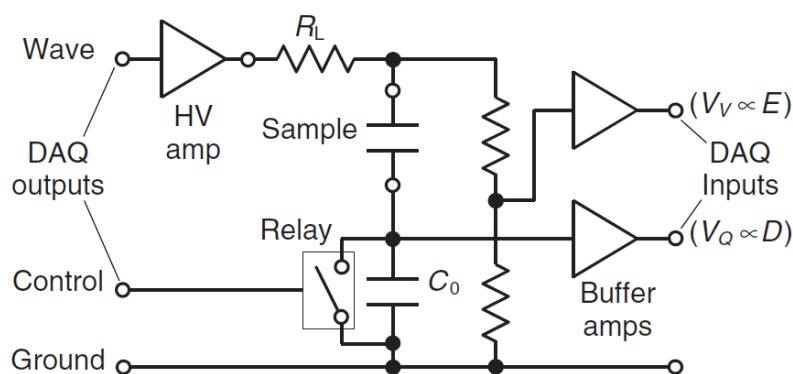


Figura 2.12: Circuito propuesto en [12] para la obtención de ciclos ferroeléctricos mediante el método DWM.

miciclo, el ferroeléctrico se encontrará polarizado al aplicar el segundo y solo se verá señal por fenómenos que no poseen histéresis, que son los que deben descartarse. Un esquema de las señales puede verse en la figura 2.13.

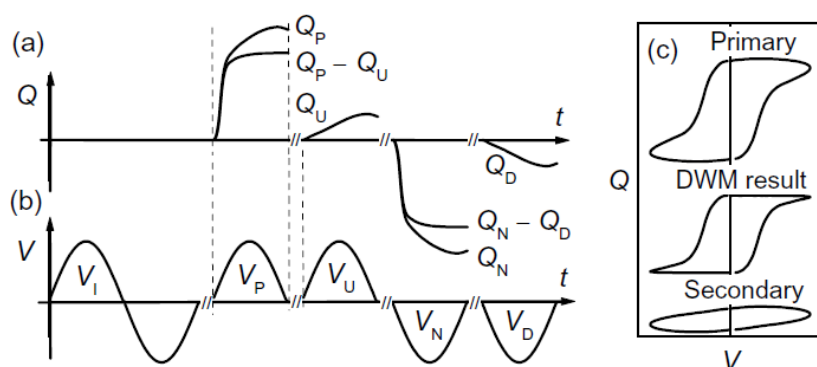


Figura 2.13: Esquema de señales utilizadas en el método DWM[13]: (a):Formas de onda de la carga medida en cada hemiclo, (b):Voltaje aplicado, (c): Los loops D-E obtenidos en cada medición, el primario, el secundario y DWM result: el resultado de la resta de ambos.

El primer ciclo aplicado sobre la muestra, V_i mostrado en 2.13 se utiliza para lograr que la medición suceda siempre desde las mismas condiciones iniciales, puede ignorarse si se realiza la medición más de una vez, tal que la muestra se encuentre saturada negativamente al aplicar el primer hemiclo.

2.2.5. Microscopía de fuerza atómica piezoeléctrica: PFM

Obtención de ciclos de histéresis

Se desarrolló y puso en marcha este nuevo modo de medición de microscopía de fuerza atómica. Con éste es posible observar la respuesta piezoeléctrica de una superficie directamente, sin necesidad de realizar mediciones macroscópicas.

Indirectamente, observar la respuesta piezoeléctrica permite caracterizar la ferroelectricidad de un material. De hecho ambas propiedades se encuentran fuertemente

relacionadas [14]. Todo material ferroeléctrico presenta propiedades piezoeléctricas, y el hecho de que posean remanencia en la polarización eléctrica se traduce a que su piezo respuesta también la posee en igual grado. Es decir, la polarización del material actúa como un 'bias' en la piezo-respuesta que produce una histéresis en la misma.

Por lo tanto el desarrollo de un instrumento que permita medir respuesta piezo-eléctrica es de gran valor para el estudio de ferroeléctricos.

En un material piezoeléctrico el desplazamiento eléctrico depende no sólo del campo eléctrico aplicado por medio de la permitividad sino que también se encuentra relacionado con la tensión mecánica aplicada al material. Esta relación se puede ver en el tensor de deformación piezoeléctrica, que relaciona el vector de tensiones T y el vector desplazamiento D como en la figura 2.14.

$$\begin{bmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix}$$

Figura 2.14: Relación entre desplazamiento eléctrico D y tensión mecánica T en un piezoeléctrico por medio del tensor de deformación piezoeléctrica. También se ve la matriz de permitividad relacionando el desplazamiento D con el campo eléctrico E .

El equipo se construye sobre un AFM con una punta conductora, la cual debe ser sensiblemente mas dura que la superficie a analizar debido a que se utilizará para hacer barridos y la señal que se debe detectar es pequeña. Las puntas con coating de diamante dopado con boro DDESP de Bruker funcionan adecuadamente.

A la punta se le aplica una señal AC de excitación de baja amplitud, del orden de 1V 10kHz, montada sobre un voltaje de bias DC que define para que valor de campo eléctrico se desea medir la respuesta piezoeléctrica, como se muestra en la ecuación 2.2, mientras la punta se encuentra en contacto con la muestra.

$$V_{tip} = V_{dc} + V_{ac} \cos \omega t \quad (2.2)$$

Esta señal causa una deformación en la muestra debido a su respuesta piezoeléctrica, del orden de 10pm/V, mucho más pequeña que la sensibilidad directa del AFM. Esta deformación aún así mueve la punta y se ve traducida a la señal del fotodiodo de cuatro cuadrantes.

La excitación puede causar una deformación perpendicular al plano, en la dirección del campo eléctrico. Este es el modo que se estudiará en este trabajo y se corresponde con el término d_{33} del tensor de deformación piezoeléctrica. La excitación en el plano se debe al término d_{15} [14]. Se muestran en la figura 2.15 los modos de excitación.

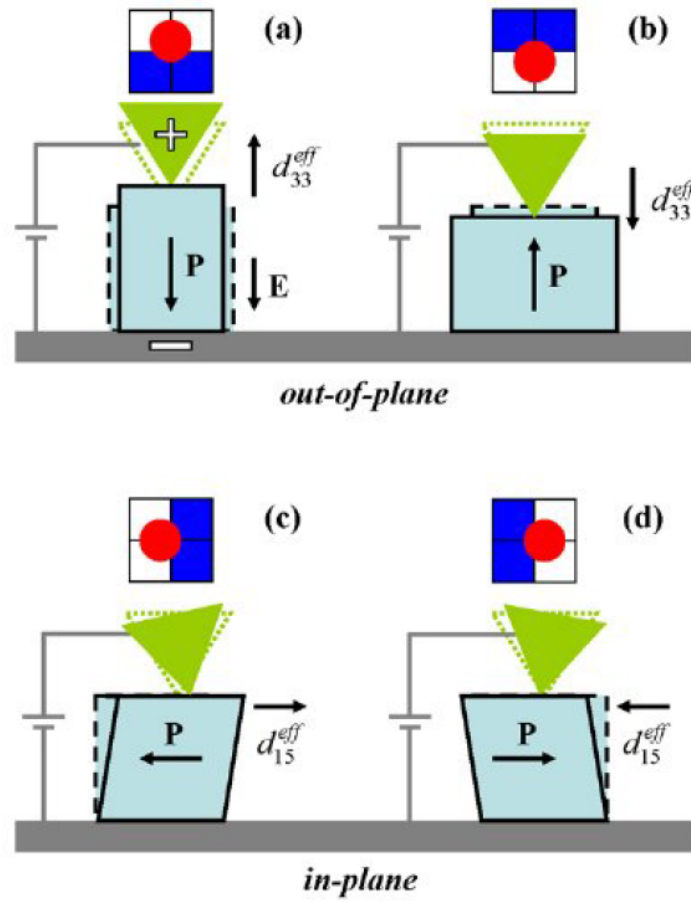


Figura 2.15: Modos de excitación de un material piezoeléctrico al aplicar un campo eléctrico con la técnica de PFM, de [14].

La señal que se obtiene en la señal vertical del fotodiodo de cuatro cuadrantes, en el caso del modo perpendicular, es de la forma descrita por la ecuación 2.3.

$$A_{tip} = A_0 + A_\omega \cos(\omega t + \Phi) \quad (2.3)$$

Se utiliza un lock-in para obtener los valores de A_ω y Φ correspondientes a la excitación AC y al V_{dc} elegido, en un esquema como el de la figura 2.16.

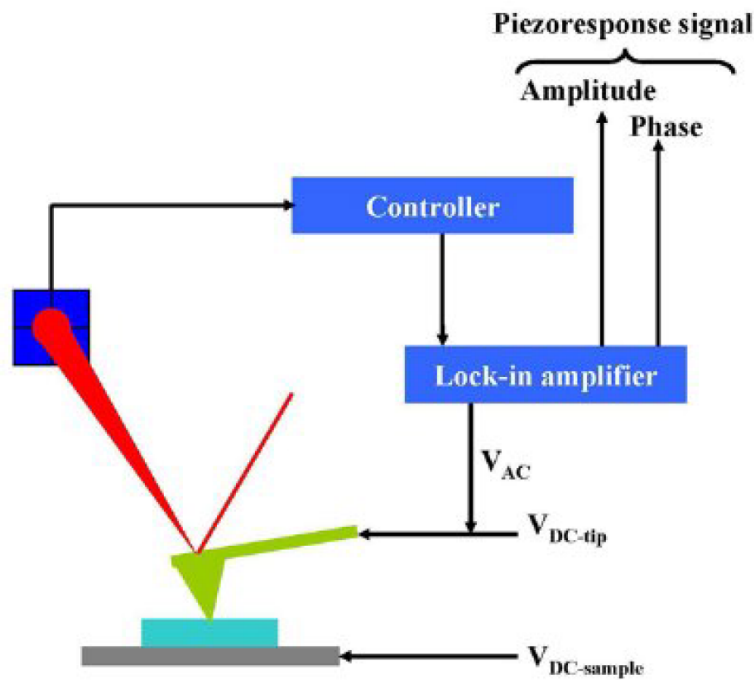


Figura 2.16: Esquema de armado de un sistema de PFM, de [14].

Típicamente se eligen los parámetros de la excitación AC para lograr una buena señal, y se realizan barridos en V_{dc} , registrando los valores de amplitud y fase correspondientes.

La deformación producida por la señal AC no está necesariamente en fase con la excitación. De hecho, si el material se comporta de manera ideal, la señal estará exactamente en fase o 180° fuera de fase respecto a la excitación. Si la dirección de la polarización de la muestra coincide con la dirección del campo eléctrico producido por V_{dc} , se producirá un efecto de expansión como se muestra en 2.15(a) produciendo una respuesta en fase. En caso contrario el efecto es de compresión como se ve en 2.15(b) y la respuesta está 180° fuera de fase. Se ilustra este comportamiento en la figura 2.17.

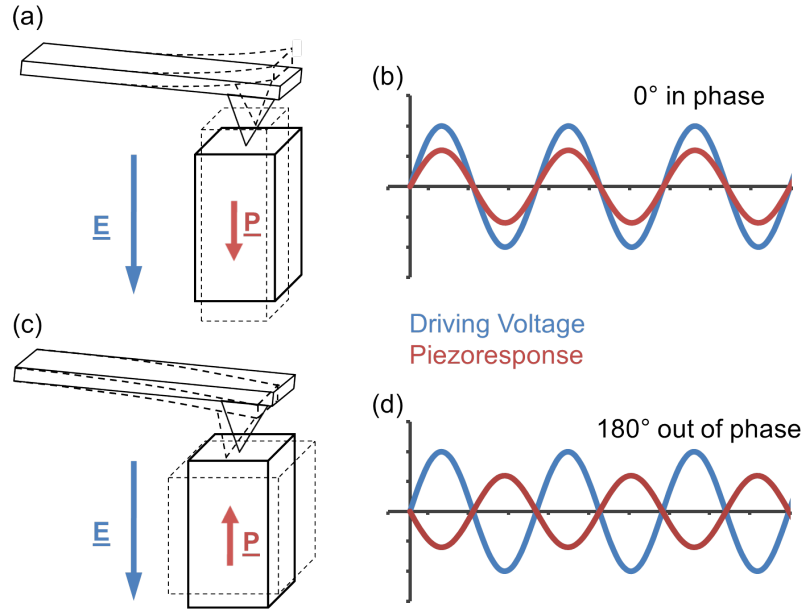


Figura 2.17: Piezorespuesta en fase y en contrafase de acuerdo a la dirección del campo eléctrico de excitación relativo a la polarización del material.

A partir de los valores medidos A_ω y Φ se puede calcular el coeficiente de piezorespuesta [15] como se muestra en la ecuación 2.4, en función de V_{dc} .

$$d_{33} = A_\omega \cos(\Phi) / V_{ac} \quad (2.4)$$

Esta función $d_{33}(V_{dc})$ es la que caracteriza la deformación del material y se encuentra fuertemente relacionada con la polarización eléctrica.

Si el material es ferroeléctrico, el campo eléctrico remanente propio del material causará una histéresis en la respuesta piezoelectrica. Dicho de otra forma, la facilidad de deformar piezoelectricamente el material dependerá de la historia, de como se hayan polarizado previamente. los dominios ferroeléctricos.

Lo que se espera observar en un material ferroeléctrico al realizar barridos de V_{dc} en ambas direcciones, es un ciclo tipo 'butterfly' en la amplitud A_ω y un ciclo cuadrado en la fase, con ancho definido por los voltajes de campo coercitivo del ferroeléctrico [14]. Se muestran estos ciclos en la figura 2.18.

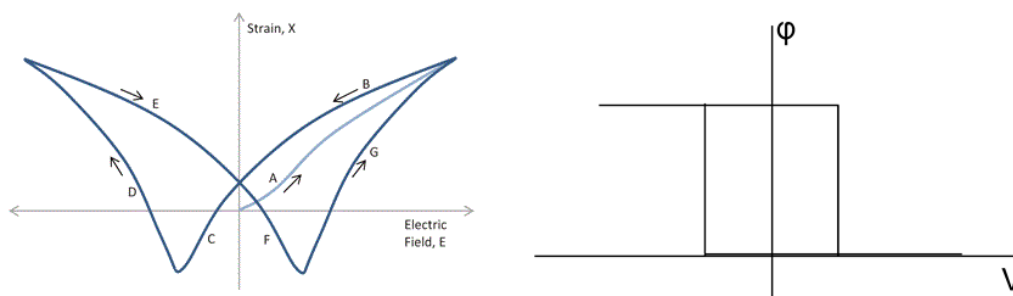


Figura 2.18: Ciclos de amplitud (izquierda) y fase (derecha) que se deberían medir al realizar mediciones de PFM sobre un material ferroeléctrico.

Si se le aplica la ecuación 2.4 a gráficos como los de la figura 2.18 se obtiene un ciclo de histéresis, que si es provocado completamente por la ferroelectricidad debería ser igual a la respuesta ferroeléctrica medida por otros métodos.

Grabación y lectura de imágenes

Otro tipo de caracterización que se puede realizar con la técnica de PFM sobre un ferroeléctrico es leer y escribir, punto a punto, la polarización eléctrica realizando barridos tipo raster con los posicionadores piezoeléctricos del AFM. Con esto se puede observar directamente si la retención de información de la respuesta ferroeléctrica y la correspondiente deformación piezoeléctrica, que es la que realmente se lee, perdura en el tiempo y espacialmente mas allá de realizar curvas de histéresis.

Para escribir sobre el material se coloca la señal de excitación de la ecuación 2.2 mientras se realiza un barrido. Se escribe con V_{dc} positivo mayor que la tensión coercitiva del ferroelectrico en algunas zonas y con V_{dc} negativo, menor que menos la tensión coercitiva, en otras. Si hay remanencia las zonas con V_{dc} positivo quedaran polarizadas en una dirección y las negativas en polarización contraria.

Luego se realiza un nuevo barrido con $V_{dc} = 0V$ y se lee la fase Φ mientras se barre. Si el material guardó la polarización escrita previamente la fase se encontrará en uno de los dos estados de la figura 2.19, con lo que en la imagen de fase, se debería ver el mismo patrón que se escribió previamente. Lo que se escribió con tensión positiva debería tener fase 0° y lo escrito con tensión negativa 180° .

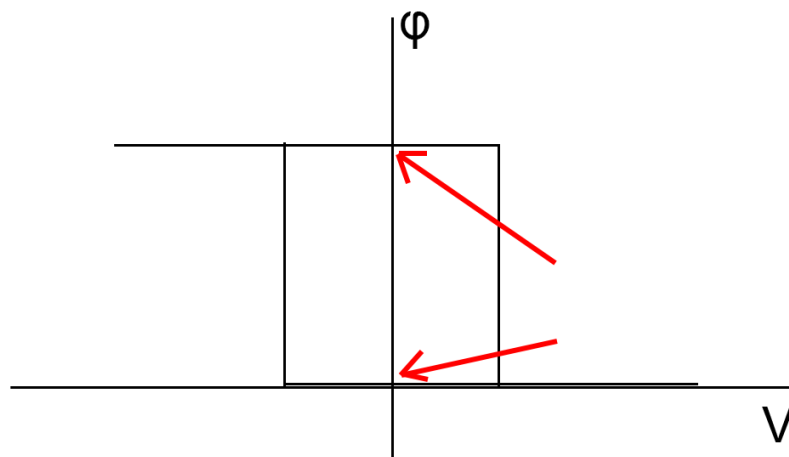


Figura 2.19: Las flechas en rojo marcan los dos estados de polarización posibles para $V_{dc} = 0V$ en un material ferroeléctrico. Esto posibilita la escritura y posterior lectura de imágenes de fase por PFM.

Se muestra en la figura 2.20 una representación esquemática del proceso.

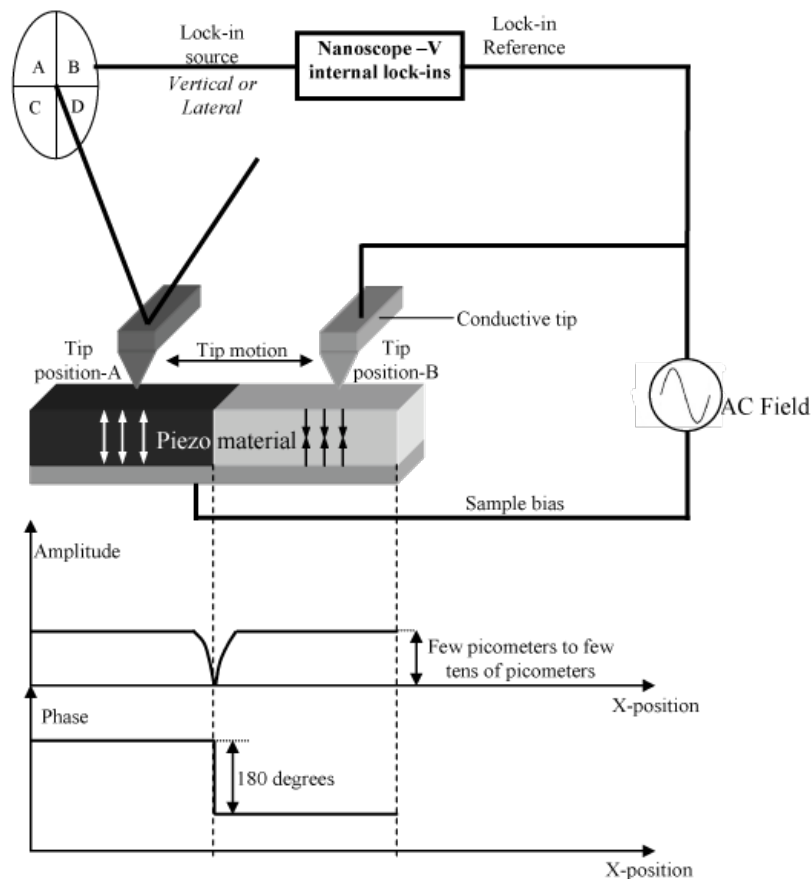


Figura 2.20: Esquema de funcionamiento del proceso de grabado y obtención de imágenes por PFM sobre un piezoeléctrico. De [16].

Capítulo 3

Caracterización de monocapas de nuevos materiales

“We live in a society exquisitely dependent on science and technology, in which hardly anyone knows anything about science and technology.”

— Carl Sagan

Como primer paso hacia el desarrollo de dispositivos compuestos, se procedió a realizar una caracterización y optimización completa de las propiedades de films ferroeléctricos, BTO, y ferromagnéticos, LBMO. Ambos se utilizarán en el desarrollo del memristor en el capítulo 5. Es útil para ello conocer la dependencia de algunas propiedades de los materiales al perturbarlos o variar el espesor de los films, lo que se hará en este capítulo.

Luego se exploró un nuevo material: BFTO, que es propuesto como multifuncional en el sentido de que debería presentar propiedades multiferroicas.

3.1. Películas delgadas ferroeléctricas: BTO

3.1.1. Mediciones de ferroelectricidad en BTO

Sobre un sustrato conductor de STO dopado con 0.7% de Nb, se depositó una película de 30nm de BTO mediante sputtering. Por encima de ésta se colocó un electrodo de Ag de $800 \times 800 \mu m$ por Lift-Off con el fin de fabricar un capacitor cuyo dieléctrico fuera el BTO. Con este capacitor se estudiaron las propiedades ferroeléctricas del material. Además se buscaron transiciones de fase en la capacitancia como función de la temperatura. En la figura 3.1 se puede ver la muestra que se utilizó y su proceso de fabricación.

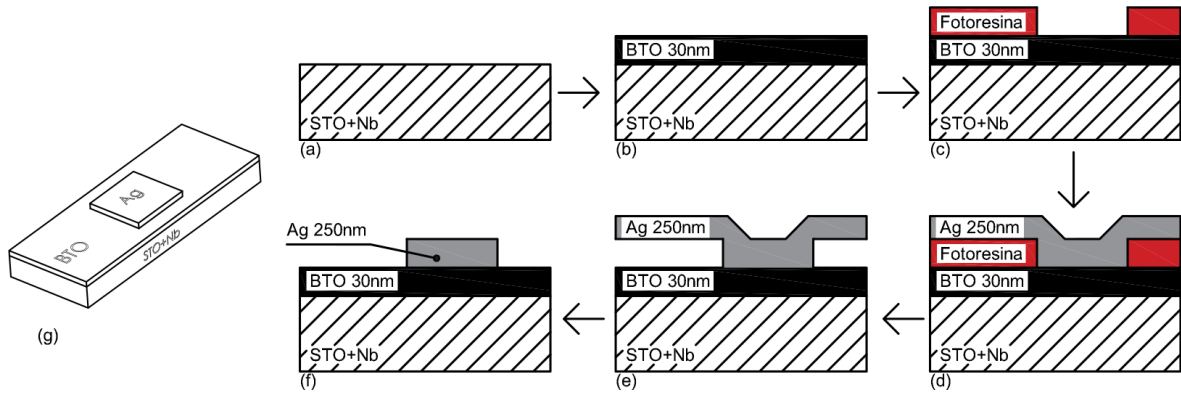


Figura 3.1: Capacitor de BTO utilizado para la caracterización del material. (a): Sustrato utilizado, (b): Depósito de film de BTO mediante Sputtering(ver 2.1.1), (c),(d) y (e): colocación de electrodo superior por Lift-Off(ver 2.1.4), (f) y (g): esquema del dispositivo terminado.

Se realizó una primera medición de curvas D-E utilizando el método Sawyer-Tower, que a pesar de no ser exacto ni garantizar la ferroelectricidad, garantiza la no ferroelectricidad en caso de que el resultado sea una línea, sin histéresis.

El resultado de esta primera medición se muestra en la figura 3.2.

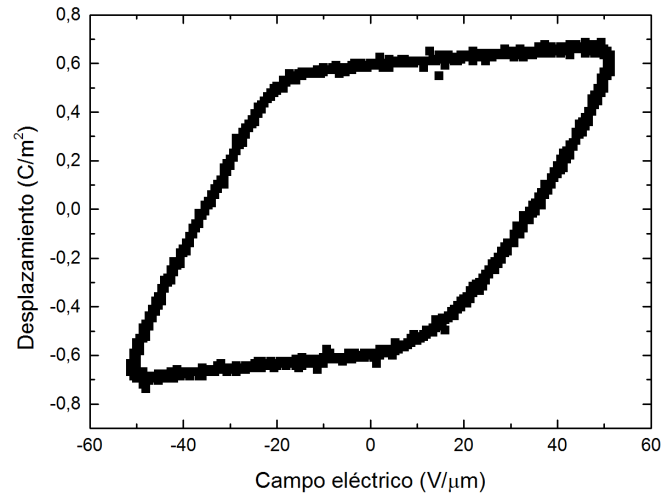


Figura 3.2: Medición de ciclo ferroeléctrico sobre film de 30nm de BTO, mediante el método de Sawyer-Tower(ver 2.2.4)

Sobre el film se aplicó una señal sinusoidal de $3V_{pk-pk}$ de amplitud a 100Hz, que corresponde con $51V/\mu m$. Se aprecia un ciclo bien formado, aunque sin saturación. Evidencia que el campo coercitivo del material es superior al observado en el ciclo. De todas formas la presencia de 'vértices' en el ciclo es muy prometedora en la posibilidad de detectar ferroelectricidad.

Con la evidencia de que posiblemente exista ferroelectricidad en el film, se implementó el método DWM para medir los ciclos. Se hicieron mediciones para varias

tensiones de excitación y varias frecuencias. En la figura 3.3 se muestran los ciclos obtenidos para distintas amplitudes de excitación.

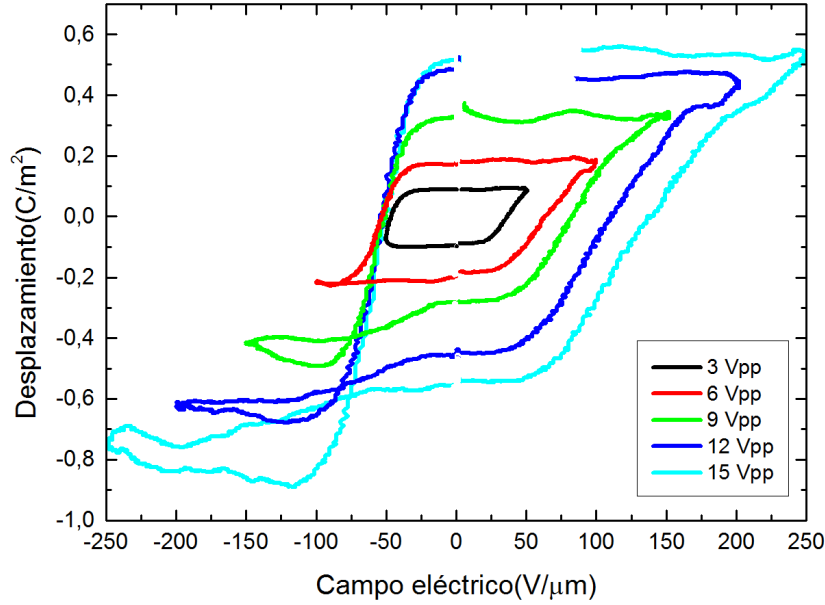


Figura 3.3: Ciclos de histéresis D-E de un film de 30nm de BTO, obtenidos por el método DWM(ver 2.2.4) a 100Hz.

Se ve que la muestra presenta un comportamiento asimétrico. Para campos eléctricos negativos parece saturar con un campo coercitivo de $-50\text{V}/\mu\text{m}$, aunque para campos positivos no. Esta asimetría quizás se pueda deber a un desplazamiento permanente de los átomos de titanio en la estructura cristalina, o un efecto de cargas superficiales produciendo un 'Bias' en el desplazamiento eléctrico.

A pesar de que parezca verse un campo coercitivo, no se observa una polarización espontánea constante al variar la tensión, como debería pasar en caso de que fuera un ciclo ferroeléctrico 'limpio' con saturación.

Otro dato notable es que al comparar la medición equivalente realizada por Sawyer-Tower y los ciclos de DWM para 1.5Vpp, se ve que este último presenta un desplazamiento mucho más chico. Esto es evidencia de que gran parte de la señal observada en el caso de la medición por Sawyer-Tower no provino de la parte ferroeléctrica sino de pérdidas en el sistema, con lo que el uso del método DWM está justificado.

A continuación se midieron ciclos como función de la frecuencia de excitación. los resultados se muestran en la figura 3.4.

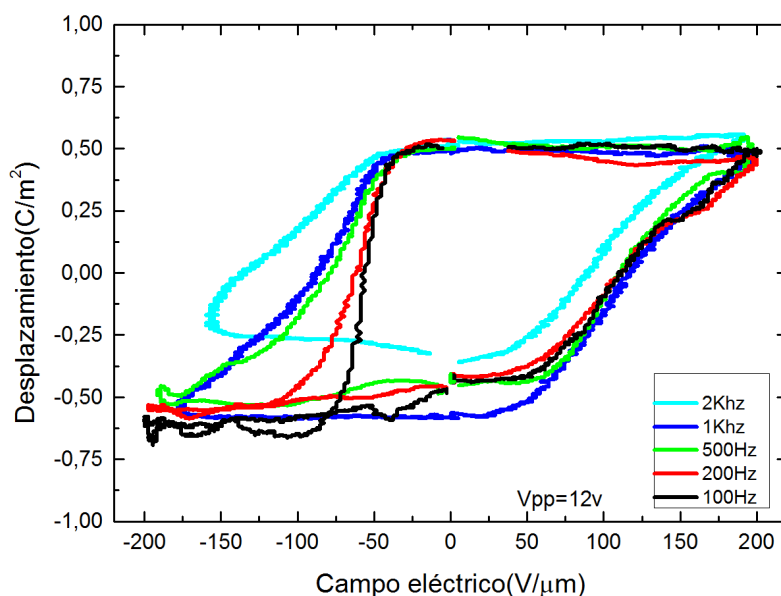


Figura 3.4: Ciclos de histéresis D-E en función de la frecuencia de excitación.

Se ve que el comportamiento asimétrico visto antes se suprime al aumentar la frecuencia, en 1kHz el ciclo es prácticamente simétrico, aunque a 2kHz ya se comienza a deformar en el sentido contrario.

La asimetría observada en gran parte de las mediciones puede provenir de varias fuentes. La realidad es que el dispositivo medido no es simétrico. De un lado se utiliza un electrodo metálico y del otro un óxido conductor. Es muy probable que haya ciertos efectos de superficie e interacciones entre materiales que provoca que no sean completamente equivalentes ambas interfaces con el BTO. Se pueden provocar fenómenos de difusión, acumulación de carga, tensiones mecánicas en la interfaz, movimiento de defectos, etc. Podría resultar interesante comparar estos resultados, en un futuro, con mediciones realizadas sobre BTO con contactos de óxido conductor, como el LBMO, de ambos lados.

3.1.2. Ferroelectricidad mediante microscopía piezoeléctrica

Se utilizaron las técnicas descritas en 2.2.5 sobre un microscopio de fuerza atómica Veeco 3100 y un lock-in externo. Con esta combinación se realizaron mediciones de curvas de piezorespuesta vs tensión de excitación sobre films de BTO de distintos espesores.

Para realizar la medición sobre los films ferroeléctricos, se crecieron sobre un sustrato aislante de STO con una capa de 25nm de LBMO conductor por debajo como se muestra en la figura 3.5. El fin de ésta es realizar el contacto a tierra inferior del film, para lo cual se realiza un rayado en un extremo con una punta de diamante y se contacta.

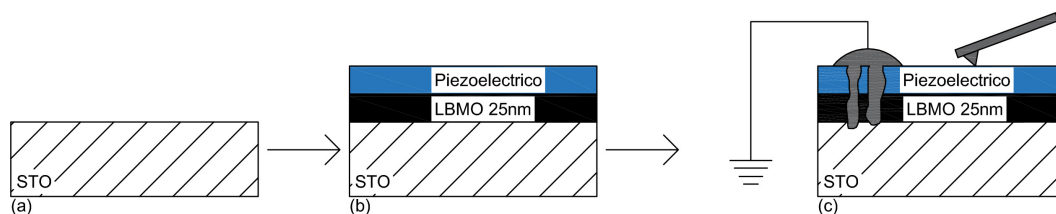


Figura 3.5: Manera de preparar un film ferroeléctrico para caracterizarlo por PFM.

Curvas de Voltaje-piezorespuesta

Se muestran en la figura 3.6 mediciones de amplitud y fase obtenidas como función de la tensión de excitación, sobre films ferroeléctricos de BTO de 10, 30 y 50nm de espesor.

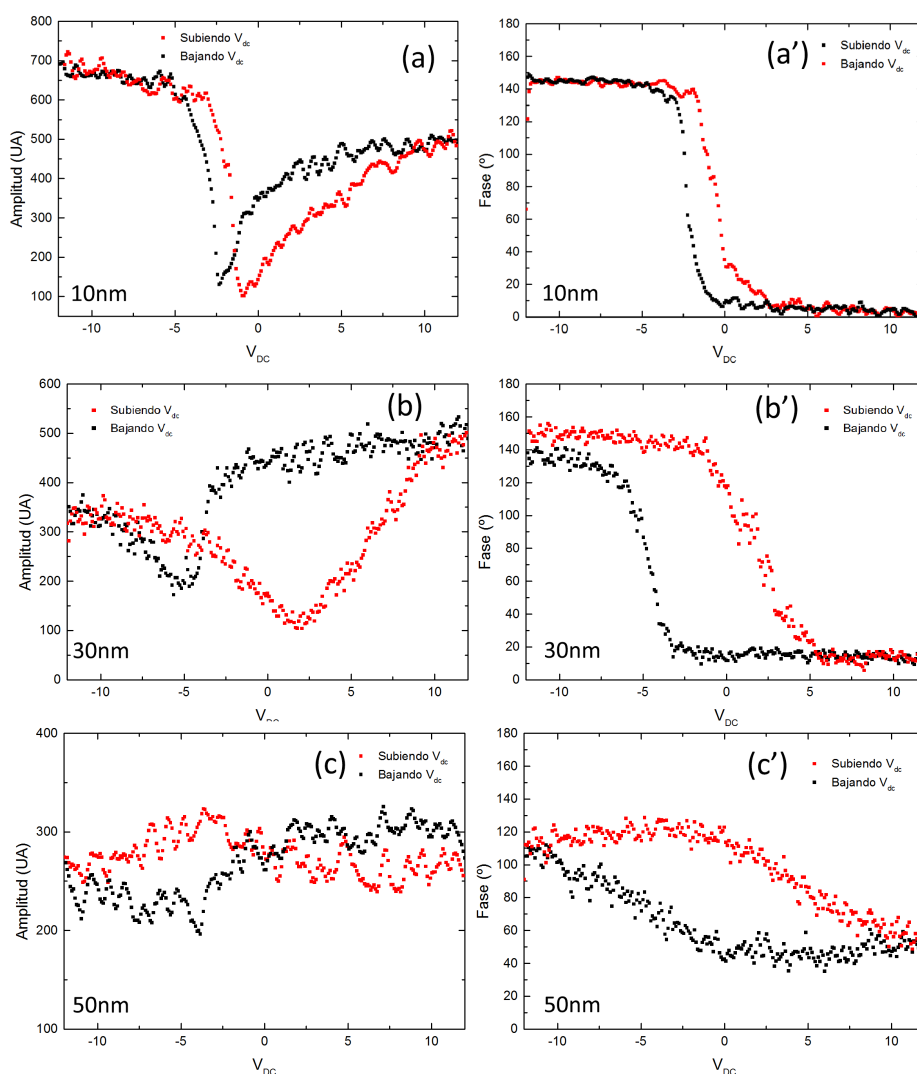


Figura 3.6: Mediciones de amplitud, (a)(b)(c), y fase de PFM, (a')(b')(c'). Sobre films de BTO: (a) y (a') corresponden a 10nm de espesor, (b) y (b') a 30nm, (c) y (c') a 50nm.

Se ve claramente para todos los espesores una respuesta muy similar a la esperada, como se discutió en 2.2.5, con inversión de fase y mínimos en la amplitud en las tensiones

coercitivas. También se ve como los ciclos se vuelven mas anchos al aumentar el espesor. Esto está relacionado con el hecho de que al aumentar el espesor el campo eléctrico disminuye proporcionalmente, así que es necesaria una mayor tensión para lograr el mismo efecto.

Se aprecia cierta asimetría en las mediciones, principalmente en las de amplitud. Se realizó una consulta con referentes en el tema de la Unite Mixte de Physique CNRS/Thales, los cuales informaron que el Veeco 3100 no es el AFM más adecuado para realizar este tipo de medición. De cualquier manera las mediciones son suficientemente claras como para verificar la técnica y al material como ferroeléctrico.

A partir de las mediciones anteriores se puede calcular la piezorespuesta d_{33} utilizando la ecuación 2.4, que debería ser casi proporcional a la respuesta ferroeléctrica. Se muestran los gráficos de piezorespuesta en la figura 3.7.

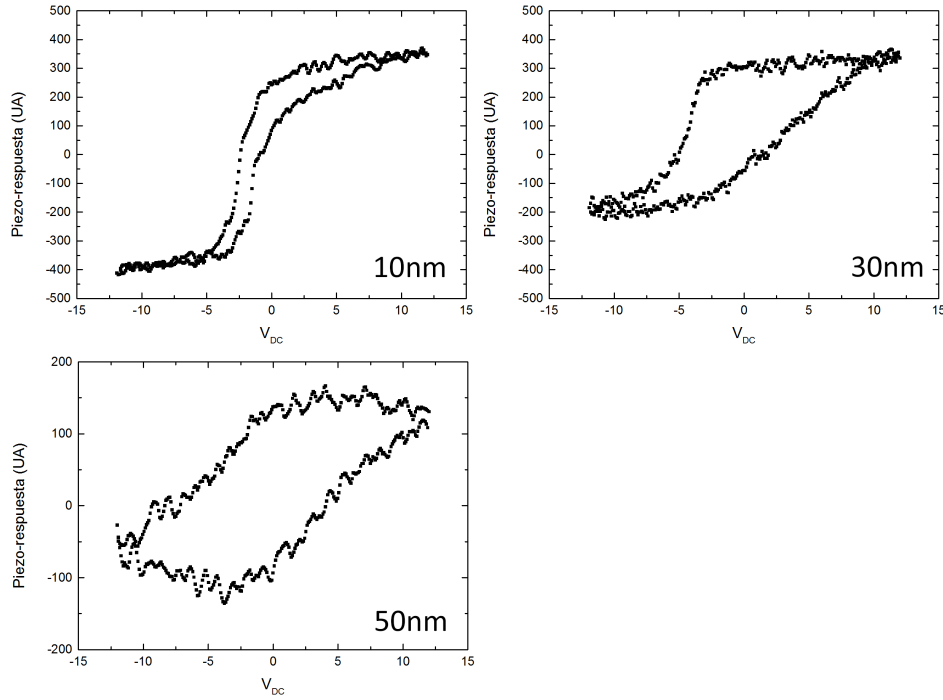


Figura 3.7: Piezorespuesta de BTO medida por PFM para films de 10,30 y 50nm de espesor

Se ve que las mediciones corresponden muy bien con ciclos de histéresis con distintos grados de saturación. De hecho, la forma del ciclo de 30nm es muy similar a la vista en una capa de igual espesor por DWM en 3.3. Esta similitud confirma la fuerte correlación entre la componente ferroeléctrica y la piezoeléctrica, además de verificar ambas mediciones.

En la figura 3.8 se colocan las mediciones para los tres espesores en el mismo gráfico en función del campo eléctrico, se ve como el 'escalado' con el espesor es muy bueno. Se está recorriendo la misma curva para distintos valores de campo eléctrico máximo, al variar el espesor.

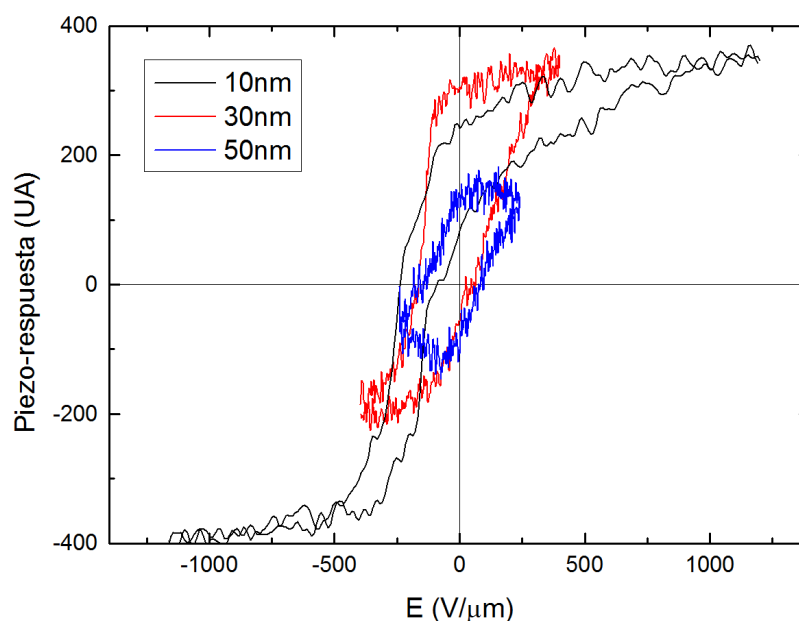


Figura 3.8: Piezo-respuesta de BTO para distintos espesores, en función del campo eléctrico.

Mapas de piezo-respuesta

Se realizaron varias escrituras/lecturas en films de BTO durante barridos, con el procedimiento descrito en 2.2.5. Se alternaron cuadrados o rayas polarizadas en +12V o -12V y luego se procedió a leer la fase con 0V de polarización. Este procedimiento se realizó para films de 10, 30 y 50nm de espesor.

Se muestran en la figura 3.9 las lecturas. Los patrones se escribieron en áreas de $5 \times 5 \mu\text{m}$ y las lecturas se realizaron en $7 \times 7 \mu\text{m}$.

Se ve que para el espesor más chico la remanencia se encuentra al límite de la sensibilidad del equipo, mientras que para espesores más grandes el contraste al leer es mucho mayor. En todas las mediciones, además de los patrones previamente escritos, es posible distinguir algunos patrones en las imágenes que posiblemente correspondan con los dominios ferroeléctricos de la muestra.

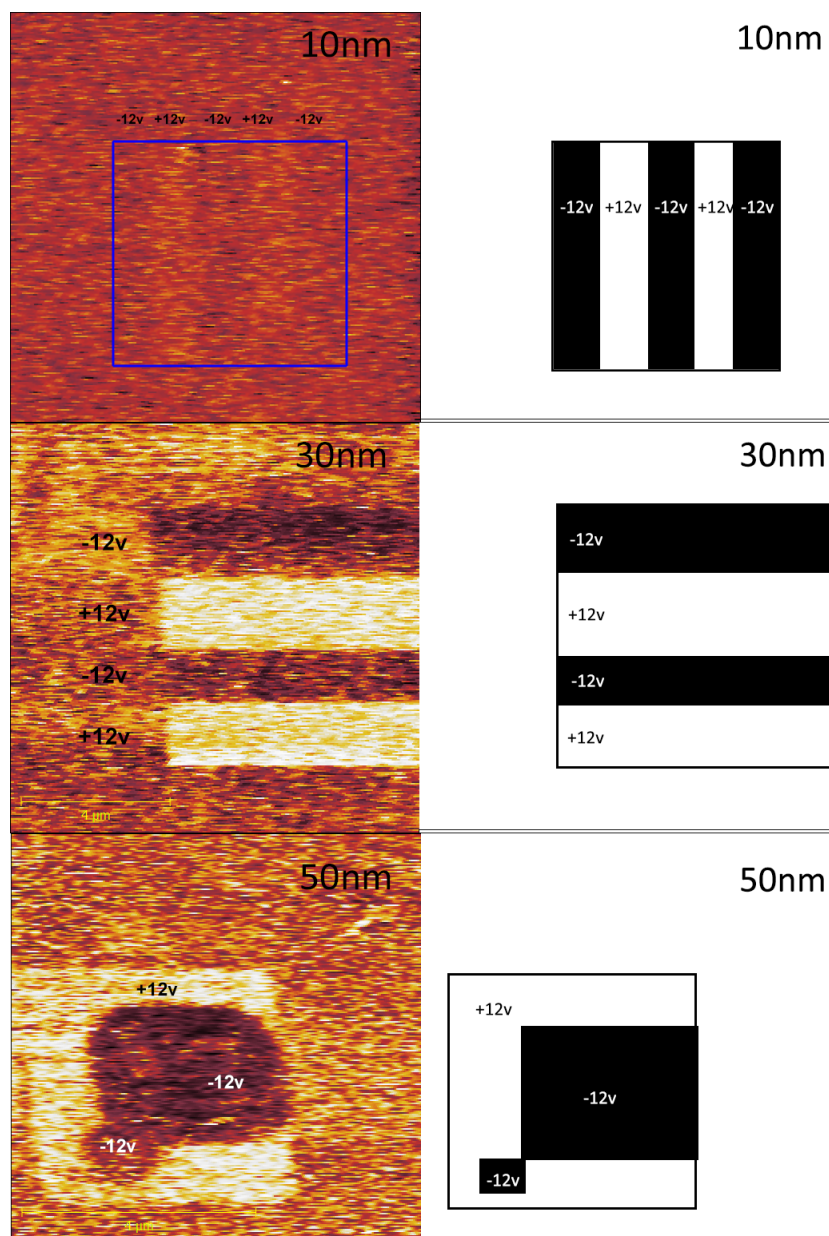


Figura 3.9: Imágenes de fase de PFM sobre BTO(izquierda), de patrones escritos en la polarización ferroeléctrica del material(derecha). Para films de 10, 30, 50nm de espesor.

3.1.3. Búsqueda de transiciones de fase en BTO

En la figura 3.10 se muestran mediciones de la constante dieléctrica del film de 30nm de BTO como función de la temperatura. También se muestran mediciones de capacidad realizadas por J. Lohr y R. Sánchez en nuestro laboratorio sobre pastillas policristalinas de BTO de aproximadamente medio milímetro de espesor. El objetivo es buscar transiciones de fase estructurales como las observadas en trabajos anteriores[18], que aparecen en pastillas de BTO e intentar encontrar evidencia de estas transiciones en los films.

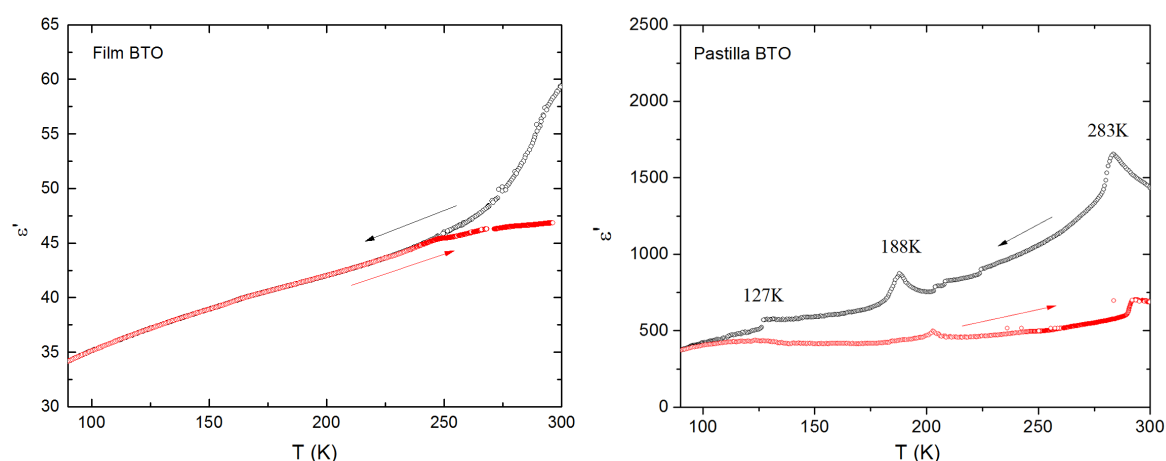


Figura 3.10: Mediciones de constante dieléctrica sobre: (a): un film de 30nm de BTO, (b): una pastilla de BTO de 0.5mm de espesor.

Se aprecian varias diferencias entre las mediciones en el film y en la pastilla. Para empezar, en el film la constante dieléctrica es alrededor de veinte veces mas chica, además no se observa ninguna de las transiciones de fase esperadas.

Es muy posible que ambos efectos se deban a interacciones entre la red cristalina del BTO y el sustrato de STO. El método de crecimiento por sputtering permite depositar capas epitaxiales y monocristalinas de materiales diferentes. Una de las consecuencias es que las redes pueden encontrarse tensionadas, si poseen parámetros de red distintos al de las capas vecinas, distorsionando las estructuras. Aún con parámetros de red similares se pueden producir efectos de 'anclaje mecánico' con otras capas o el sustrato, bloqueando transiciones de fase estructurales.

3.1.4. Difracción de rayos X

Se muestra en la figura 3.11 un difractograma realizado al film de BTO de 30nm depositado sobre un sustrato de STO+Nb. Como fuente de rayos X se utiliza la línea $Cu - K\alpha$ con $\lambda = 0,15418nm$. Se indexaron los picos de difracción y los planos cristalinos correspondientes de acuerdo a [19] para el BTO y [20] para el sustrato. También se muestra en el subgráfico un ajuste lineal de los picos de difracción.

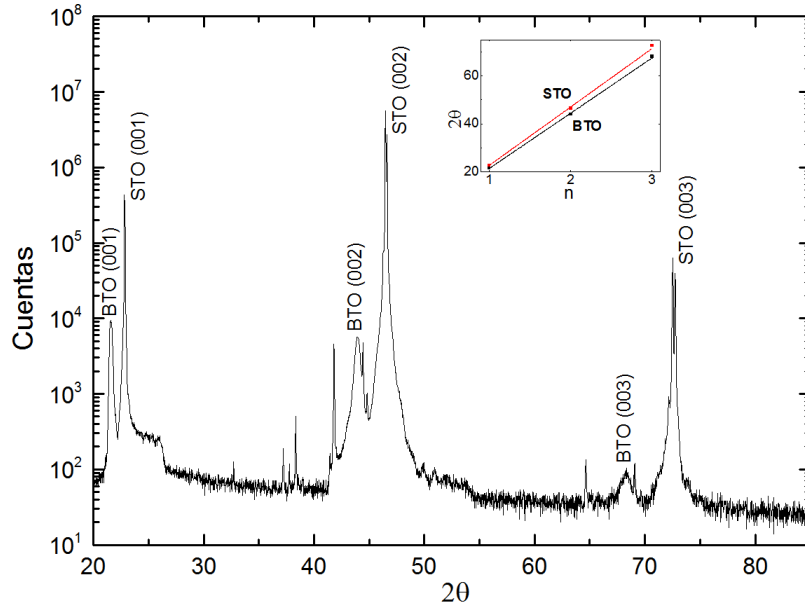


Figura 3.11: difractograma obtenido sobre un film de 30nm de BTO sobre un sustrato de STO+Nb, se muestra un ajuste lineal de los picos.

De allí se obtiene el parámetro de red $d = (0,411 \pm 0,003)nm$ para el BTO y $d = (0,3900 \pm 0,0008)nm$ para el sustrato de STO+Nb. En el difractograma se observa solamente los picos correspondientes a la orientación (00n). Esto está indicando un excelente crecimiento cristalino, texturado en la dirección perpendicular al sustrato. Como referencia el parámetro de red del STO bulk es $0,3905nm$, que es igual a lo medido dentro del error. Por otro lado el BTO posee un parámetro de red bulk más grande y depende de la orientación: $a = 0,3992nm$ y $c = 0,4036nm$. Para explicar que se observe un parámetro de red mayor que el del material bulk en las mediciones de DRX, se debe considerar que al crecerlo en forma de film sobre STO, la celda del BTO se encuentra comprimida en el plano aproximadamente $0,01nm$, para acoplar con las celdas del STO. Esto provoca que en la dirección perpendicular al plano el material se encuentre extendido, explicando la discrepancia.

3.1.5. Análisis estructural

Se muestra en la figura 3.12 una imagen de $2 \times 2 \mu m$ de topografía, tomada mediante AFM, de un film de BTO de 30nm de espesor como los analizados en este trabajo.

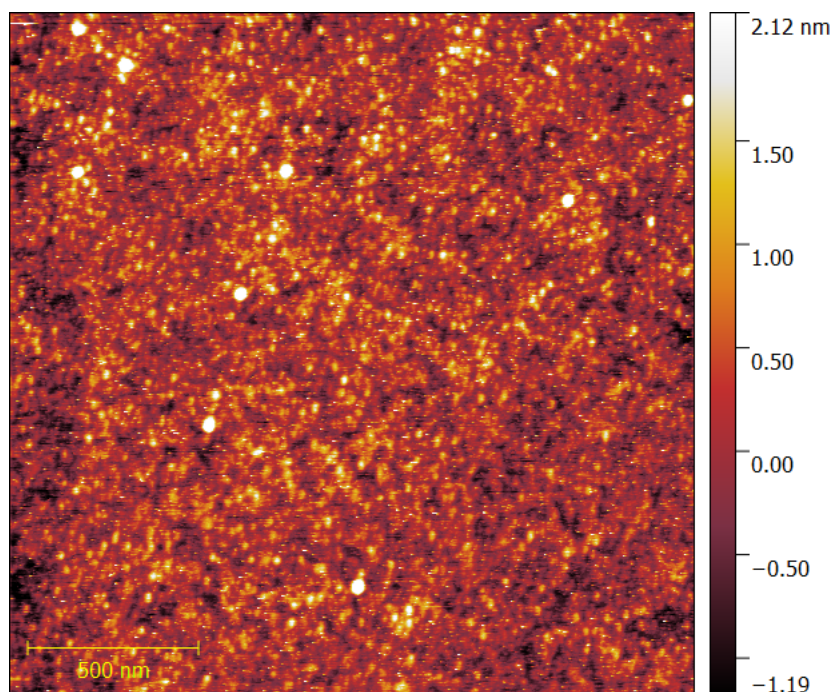


Figura 3.12: Imagen topográfica de un film de 30nm de BTO tomada por AFM.

Lo que se puede observar en la imagen es un crecimiento granulado, con granos de aproximadamente 20nm de diametro sin presencia de estructuras de mayor tamaño. Esta forma de crecimiento es típica de los films crecidos por sputtering cuando las estructuras del sustrato y del film son muy similares[17]. Es un buen indicio de que el film crece adecuadamente y plano casi a la celda unidad.

Se muestra en la figura 3.13 un histograma de altura donde se ve que el mismo sigue muy bien una distribución gaussiana, con 1.01nm de ancho a mitad de altura, aproximadamente dos celdas unidad. Esto también es típico de films de buena calidad.

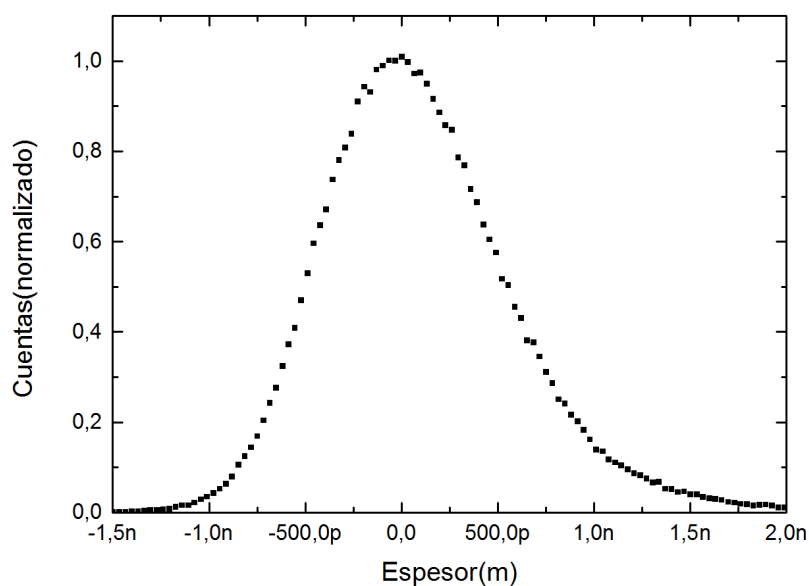


Figura 3.13: Histograma de alturas en un film de 30nm de BTO

3.2. Películas delgadas de manganitas: LBMO

3.2.1. Modelo de conducción en manganitas

Doble intercambio

Las manganitas en general, y el LBMO aquí estudiado en particular, son una variedad de perovskitas que poseen manganeso en su estructura. Este hecho provoca que posean un mecanismo de transporte particular denominado 'doble intercambio', que permite la conducción eléctrica a través de los orbitales e_g presentes en el Mn^{+3} y Mn^{+4} , utilizando el orbital 2p del oxígeno en la estructura como mediador. [21][22]

Esto se puede modelar como la aparición de coeficientes de hopping t_{Mn-O} en el hamiltoniano, como se muestra en la figura 3.14.

El movimiento de electrones entre átomos distintos requiere de una menor energía si se conserva el spin en el proceso[21]. Esto tiene como consecuencia el ordenamiento ferromagnético del material. Este ordenamiento puede ser roto si la temperatura es suficientemente alta.

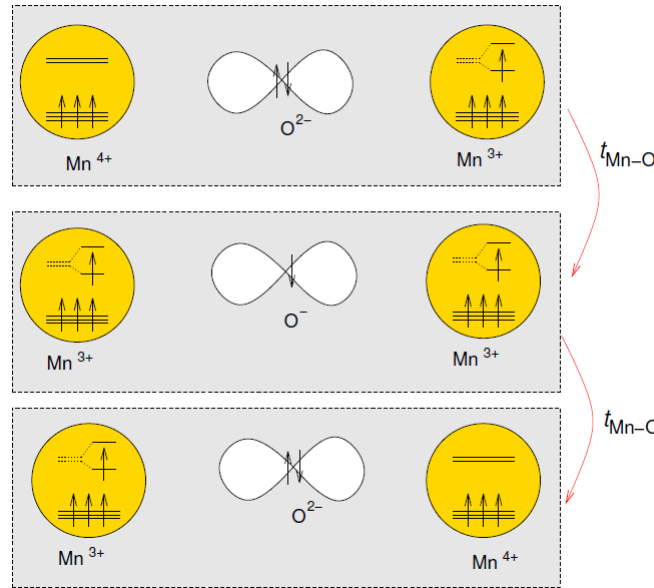


Figura 3.14: Mecanismo de doble intercambio presente en las manganitas.

El resultado neto de esta interacción es que el material posee propiedades magnéticas y de transporte muy sensibles a la relación entre Mn^{+3} y Mn^{+4} en el material. En el LBMO esta relación es controlable con la proporción de La/Ba utilizado en el film, con lo que sus propiedades serán fuertemente sensibles a ésta.

En este trabajo se utilizó una proporción 0,8/0,2 de La/Ba en todas las películas delgadas.

Modelo de Anderson

Cuando se realizaron las primeras mediciones de transporte en manganitas, se observó la presencia de una transición en el comportamiento magnético y de transporte. Por debajo de cierta temperatura T_{tr} el material se comporta como metálico mientras que por encima actúa similar a un semiconductor.

Se planteó una estructura de bandas como la de la figura 3.15 a la que se denominó modelo de Anderson, la cual explica, al menos fenomenológicamente, la aparición de esta transición de fase así como la fuerte sensibilidad que presenta la resistividad de las manganitas a perturbaciones externas.

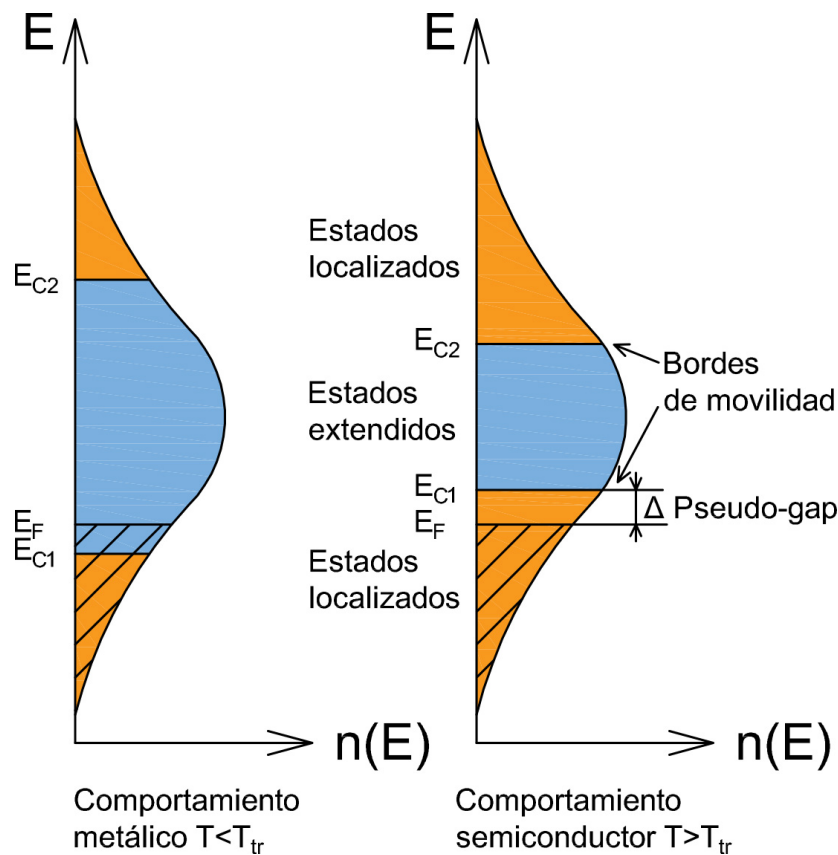


Figura 3.15: Estructura de bandas propuesta por el modelo de Anderson, con bordes de movilidad E_{C1} y E_{C2} .

El modelo predice la existencia de 'bordes de movilidad', energías límite entre los estados localizados y los estados extendidos de los electrones. Si la energía de Fermi $E_f > E_{C1}$, el sistema posee electrones en los estados extendidos y permite la conducción eléctrica como si fuera metálico. Esta sería la condición en la que el material se encontraría a bajas temperaturas.

Si por el contrario $E_f < E_{C1}$ aparece un pseudogap Δ entre la energía de Fermi y los estados de conducción, con lo que las propiedades de transporte eléctrico resultan iguales a las de un semiconductor, con una población de electrones en el estado exten-

dido n proporcional a $e^{-\frac{\Delta}{kT}}$ o directamente un comportamiento aislante si el gap es grande.

El modelo explica la sensibilidad de la resistividad observada del material a campos magnéticos (magnetorresistencia), temperatura (transición metal→semiconductor) y a deformaciones de la red como un movimiento del borde de movilidad.

Esto ocurre porque E_{c1} depende del desorden estructural o magnético en la muestra, con lo que al 'ordenar' el sistema (por ejemplo aplicando un campo magnético, bajando la temperatura, etc.) se reduce la energía necesaria para deslocalizar los portadores de carga.

Esta fuerte sensibilidad es la que luego se puede utilizar para fabricar dispositivos y sensores con manganitas, despertando un fuerte interés tecnológico y en aplicaciones.

3.2.2. Mediciones de transporte eléctrico y transiciones de fase

Se realizaron mediciones de transporte eléctrico, magnetorresistencia y efecto Hall en películas delgadas de LBMO de varios espesores. A los mismos se les realizó un conformado con una litografía que facilita las mediciones de transporte, como se muestra en la figura 3.16.

También se realizaron mediciones de respuesta ferromagnética, rayos X y análisis topográfico sobre un film virgen.

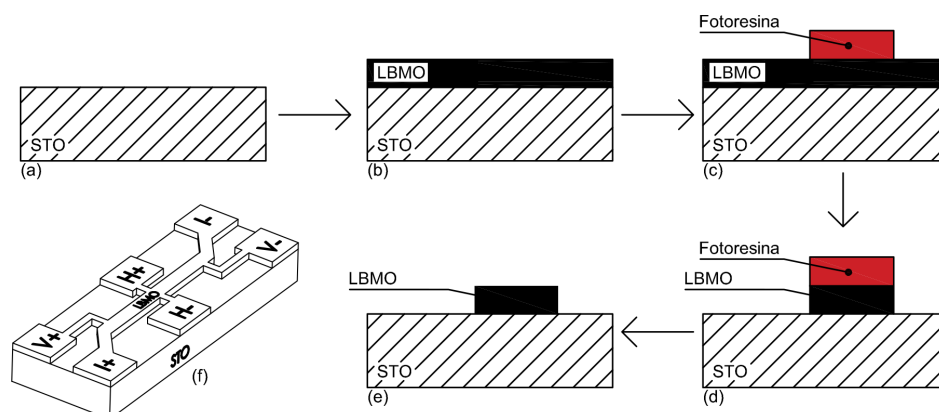


Figura 3.16: Proceso de fabricación del film de LBMO litografiado para mediciones de transporte eléctrico: (a):Sustrato limpio, (b):Depósito de film de LBMO, (c) y (d): Conformado del film por litografía y ataque químico, (e) y (f): Film terminado con los nombres de los contactos.

Luego de realizar la litografía se realizaron contactos eléctricos en el film con pintura de plata como se ve en la figura 3.17 para poder realizar las mediciones de transporte eléctrico.

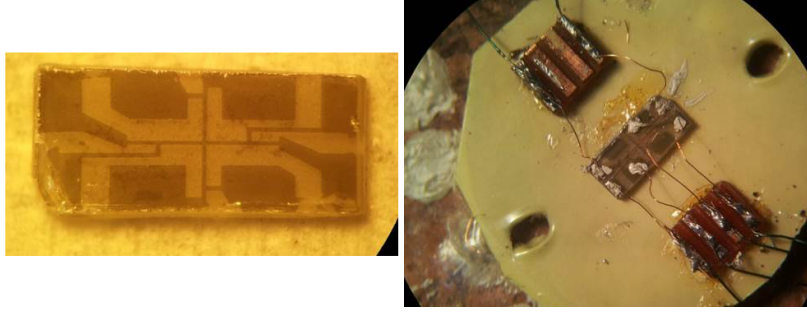


Figura 3.17: (izquierda): Fotografía de film de LBMO litografiado para medición de propiedades de transporte, (derecha): Colocación de cables para realizar las mediciones.

Se muestran en la figura 3.18 mediciones de resistividad como función de la temperatura de films de LBMO de 7.5, 10, 15 y 50nm de espesor. Las mediciones se realizaron aplicando una corriente constante por los contactos I+ e I- y midiendo la caída de tensión entre V+ y V-, definidos como se ven en la figura 3.16(f).

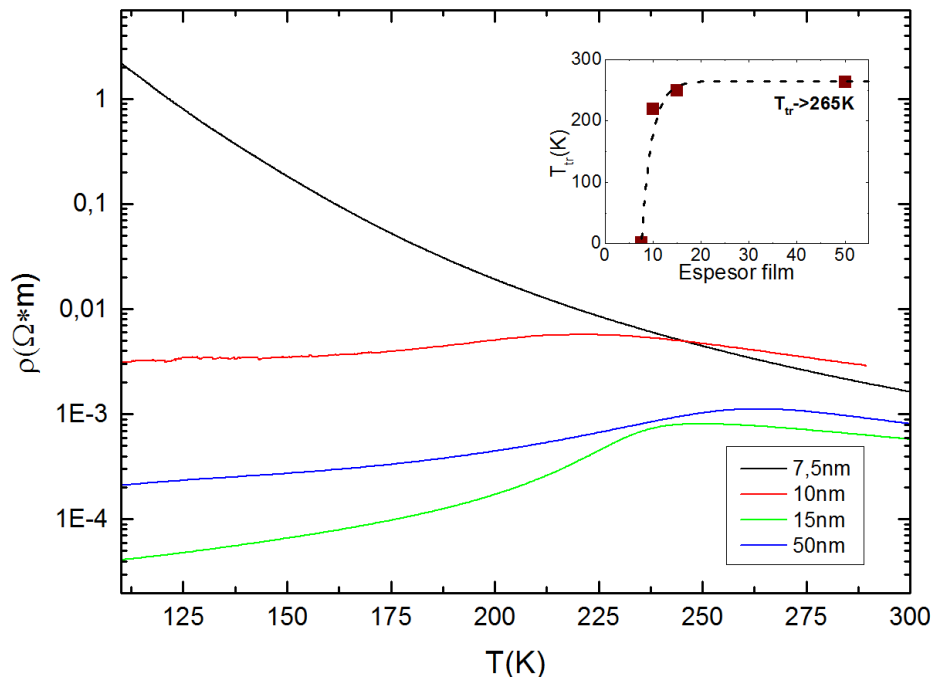


Figura 3.18: Mediciones de resistividad de un film de LBMO realizadas en función de la temperatura. Se utilizó una litografía para medir en cuatro puntas como la vista en la fig. 3.16

En todas las mediciones para espesores superiores a 10nm se ve el cambio de comportamiento metal-semiconductor a una temperatura de transición T_{tr} . Se muestra en el inset cómo la temperatura de transición aumenta al incrementar el espesor, tendiendo al valor del material bulk $T_{tr} \rightarrow 265K$.

Se ve también que por encima de $\sim 15nm$ ya la convergencia al valor bulk es rápida. Para films más delgados la presencia de defectos y falta de percolación completa causan que la transición de comportamiento semiconductor a metálico al enfriar el film esté parcial o completamente suprimida como en el caso del film más delgado.

Otra manera de ver este fenómeno se muestra en la figura 3.19, graficando la resistividad de los tres films mas gruesos normalizados al máximo de cada curva.

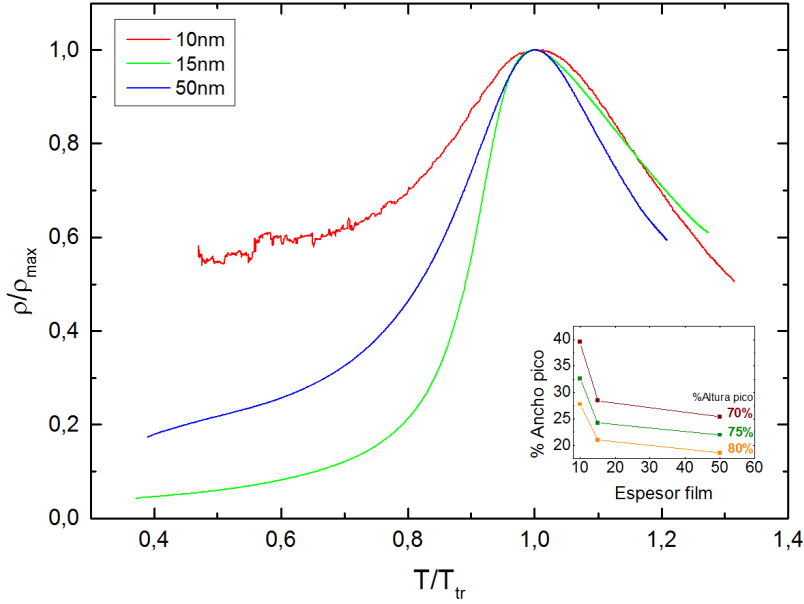


Figura 3.19: Resistividad de los films de LBMO normalizadas al máximo de cada curva.

El ancho de la transición tiende a disminuir al aumentar el espesor, el máximo se vuelve más abrupto y la transición a comportamiento metálico es más marcada, convergiendo al comportamiento bulk. Este fenómeno está asociado con un incremento en el orden de los materiales. Al aumentar el espesor los defectos presentes en la interfaz con el sustrato tienden a resultar menos importantes en relación a la cantidad de material sin defectos.

Una manera de demostrar que el comportamiento de alta temperatura es tipo semiconductor, con la presencia de un gap o pseudogap en la densidad de estados, es ajustar un modelo correspondiente a dicha aseveración.

El gap en el estado de alta temperatura implica que el número de portadores en el estado extendido de conducción es $n \propto e^{-\frac{\Delta}{kT}}$ como se discutió antes, lo cual implica que:

$$\rho \propto e^{\frac{\Delta}{kT}} \Rightarrow \ln(\rho) \propto \frac{1}{T} \quad (3.1)$$

En la figura 3.20 se graficó $\ln(\rho)$ como función de $\frac{1}{T}$ para todos los films. Luego se ajustó una recta y se obtuvo el valor de Δ como función del espesor en el inset.

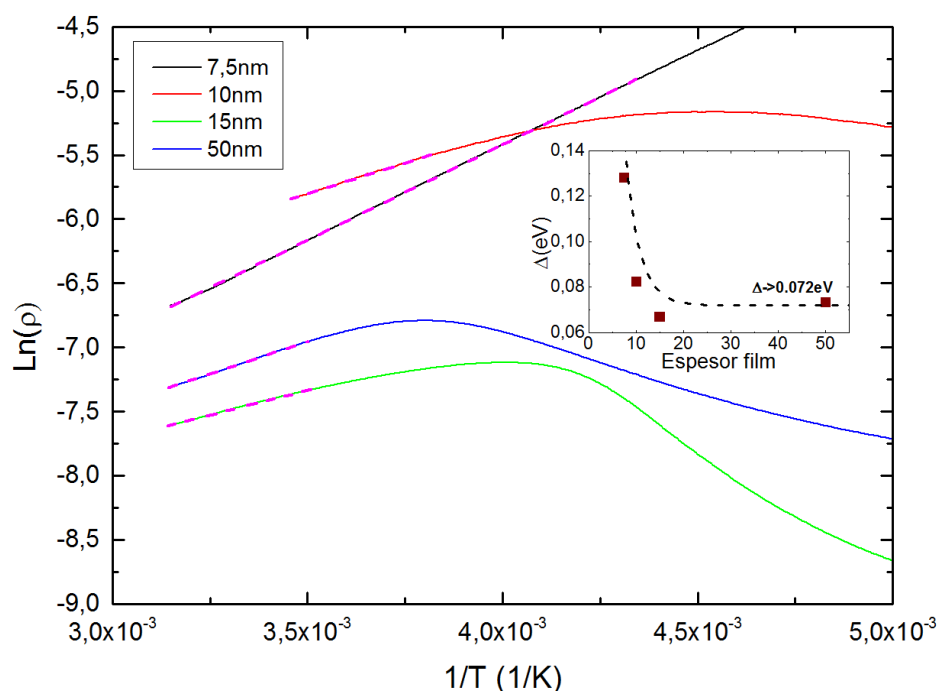


Figura 3.20: $\ln(\rho)$ graficado como función de $\frac{1}{T}$ para distintos espesores de LBMO. Se grafica el rango de temperaturas altas.

Se ve que el valor converge rápidamente a 0.072eV al aumentar el espesor, y que los ajustes de las rectas son razonables para temperaturas altas, con lo que el modelo semiconductor con gap es una buena posibilidad y explica bien los datos.

3.2.3. Magnetorresistencia

Se realizaron mediciones de resistencia a cuatro puntas como se describió anteriormente, aplicando un campo magnético externo en la dirección de la corriente como se muestra en la figura 3.21 para distintas temperaturas y para distintos espesores.

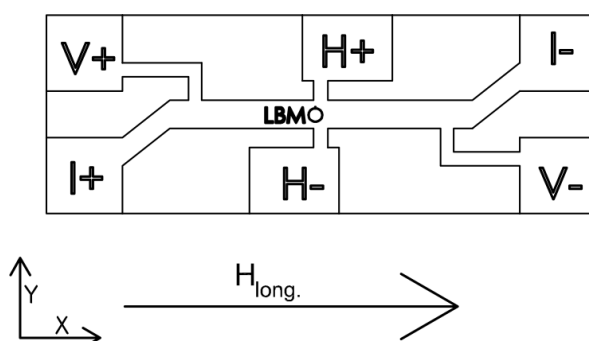


Figura 3.21: Esquema de la dirección del campo magnético aplicado sobre el film de LBMO para medir magnetorresistencia longitudinal.

En la figura 3.22 se muestra el efecto en la resistividad de aplicar un campo de 1T, para distintos espesores de film.

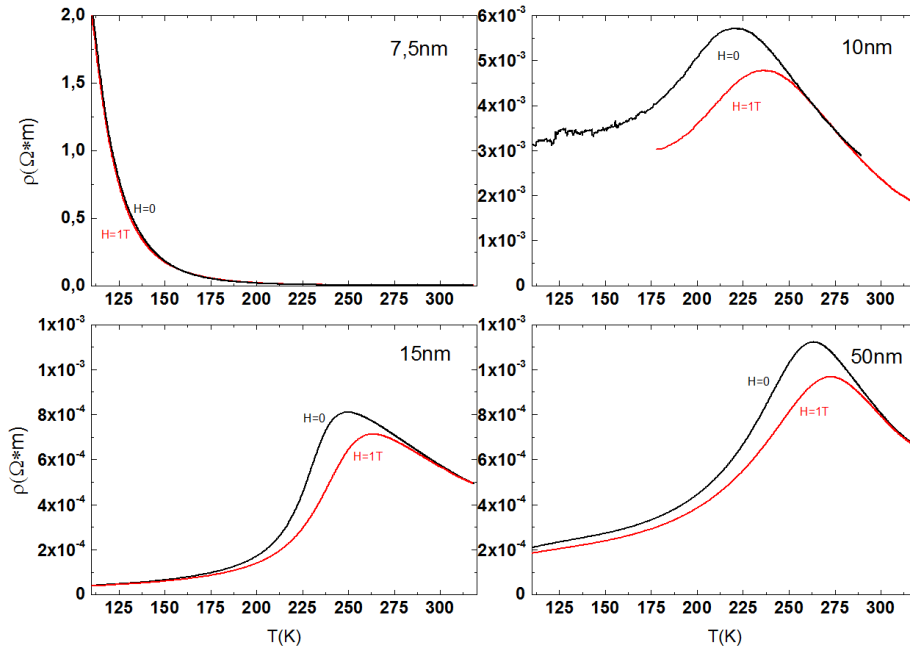


Figura 3.22: Efecto del campo magnético en films de LBMO de distintos espesores.

Se ve que el efecto del campo magnético es desplazar la transición metal-semiconductor hacia temperaturas mas altas, además de disminuir la resistividad del material. Otra propiedad importante, que se aprecia mejor en la figura 3.23 es que la magnetorresistencia parece aumentar al disminuir el espesor, siempre y cuando el film sea lo suficientemente grueso como para presentar percolación completa. Este fenómeno fue observado antes [23] y se asocia a que la magnetorresistencia está fuertemente asociada con el desorden del film. En general, en este tipo de materiales, a más desorden mayor respuesta frente al campo magnético.

En la figura 3.23 el porcentaje de magnetorresistencia está definido como:

$$\%MR = 100 * \frac{R(H = 0) - R(H = 1T)}{R(H = 0)} \quad (3.2)$$

También se ve en la figura 3.23 que el film de 50nm presenta un segundo máximo en 130K. Posiblemente se deba a que alguna zona del film resultó con un crecimiento de menor calidad cristalográfica que el resto o con mayor densidad de defectos.

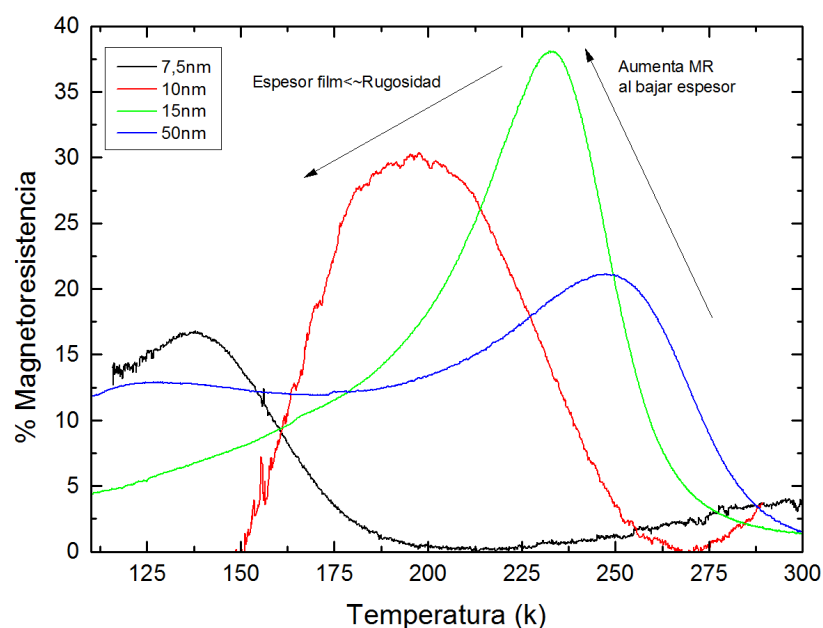


Figura 3.23: Magnetorresistencia como función de la temperatura para distintos espesores de films de LBMO.

Se muestra en la figura 3.24 el efecto del campo magnético sobre la resistividad de un film de 30nm de espesor con $T_{tr} = 190K$, para distintas temperaturas y como función del campo.

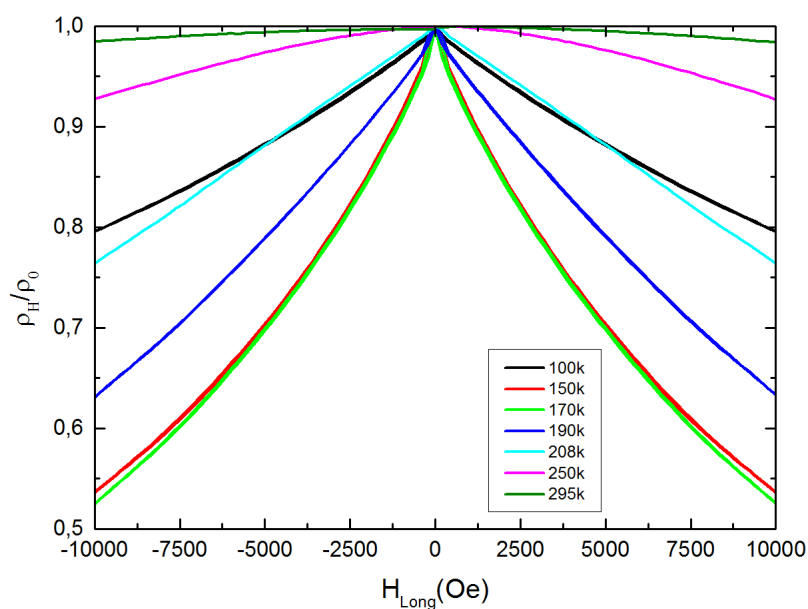


Figura 3.24: Mediciones de Magnetorresistencia longitudinal de un film de LBMO para distintas temperaturas.

En primer lugar se ve que la magnetorresistencia es máxima para temperaturas algo inferiores a la temperatura T_{tr} del film, alrededor de 170K. Por otro lado, se ve un cambio en la curvatura del efecto alrededor de los 208K. Para temperaturas inferiores la curvatura es positiva, se vuelve lineal a 208K y negativa a temperaturas superiores.

Este fenómeno es signo de un cambio en el mecanismo que causa la magnetorresistencia al cambiar de fase el material [23]. El cambio de comportamiento metal-semiconductor también altera la respuesta magnética del film. De hecho esto se aprecia fuertemente en las próximas secciones donde se ve comportamiento ferromagnético en la fase metálica y paramagnético en la semiconductor.

3.2.4. Efecto Hall

Se midió el efecto Hall sobre el film de 30nm de espesor con la litografía vista en 3.16 a 100K, aplicando una corriente constante por los contactos I+ e I- y midiendo tensión entre los contactos H+ y H-. Simultáneamente se aplicó un campo magnético externo perpendicular al plano del film.

Debido a que la litografía no es exactamente simétrica y dado que el efecto de magnetorresistencia(en este caso no es la componente longitudinal sino transversal) es mucho más fuerte que el Hall, la señal de tensión obtenida es en gran medida igual a la de la figura 3.24, aunque con una componente impar muy pequeña debida al efecto Hall. Se extrajo esta parte impar de la tensión medida en función del campo externo.

Se muestra en la figura 3.25 la tensión Hall como función del campo aplicado. También se ve que al dividir la tensión Hall por la corriente las curvas colapsan en una sola.

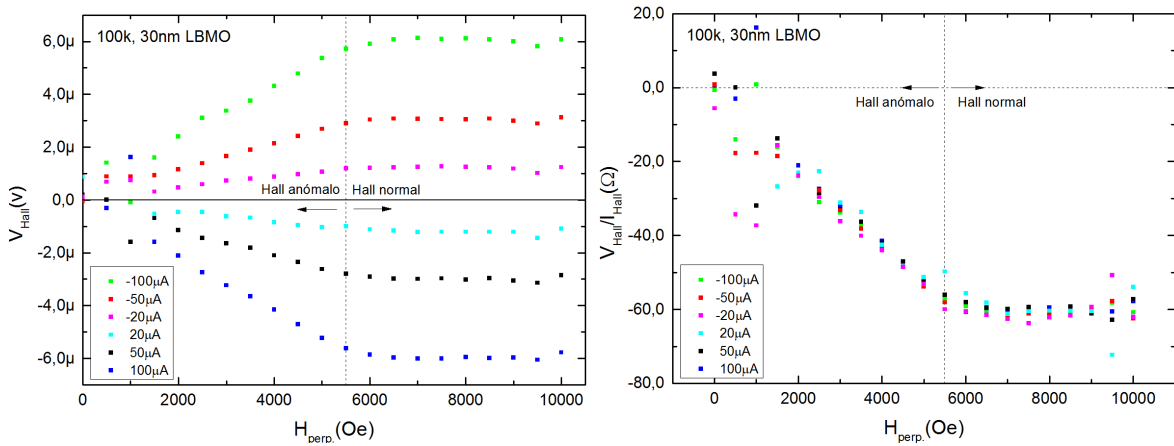


Figura 3.25: (izquierda): Mediciones de tensión Hall para el film de LBMO de 30nm a 100K, variando el campo magnético y para varias corrientes aplicadas. (derecha): Tensión Hall dividida por la corriente aplicada, del mismo film.

Se ve que para campos menores a $\sim 5500\text{Oe}$, $\frac{V_H}{I_H}$ varía fuertemente con el campo y para campos mayores se vuelve casi constante. Este fenómeno se debe a que actúan dos mecanismos independientes. Para campos chicos domina el efecto Hall anómalo, donde la tensión Hall no está relacionada con los portadores de carga sino con la variación de la magnetización y la interacción entre la magnetización y los portadores de carga.

Para campos grandes se está en el régimen de Hall normal, donde la dependencia es en realidad lineal con el campo [24] con mucha menor pendiente que en el régimen anómalo y el efecto si está relacionado con los portadores de carga.

Para poder analizar este régimen con precisión y obtener datos de los portadores es necesario utilizar campos magnéticos mas altos. Se suelen utilizar electroimanes superconductores de hasta 10T para obtener la pendiente de V_H/I_H como función del campo. Esta medición, para otro compuesto de la misma familia, se puede ver en [24] donde se llega a la conclusión de que los portadores son huecos.

3.2.5. Respuesta ferromagnética

Utilizando un magnetómetro SQUID (Ver sección 2.2.2) se obtuvieron mediciones de magnetización como función del campo magnético externo sobre el film de LBMO de 30nm de espesor.

Las mediciones se realizaron en '6 ramas' para obtener la componente ferromagnética correctamente. En estas mediciones el campo magnético sigue la siguiente secuencia: $0 \rightarrow H_{max} \rightarrow -H_{max} \rightarrow H_{max} \rightarrow 0$. Se utilizan los datos de magnetización obtenidos durante $H_{max} \rightarrow -H_{max}$ y $-H_{max} \rightarrow H_{max}$ para obtener los ciclos de histéresis ferromagnética.

En la figura 3.26 se muestran estas mediciones para el film, a 5K.

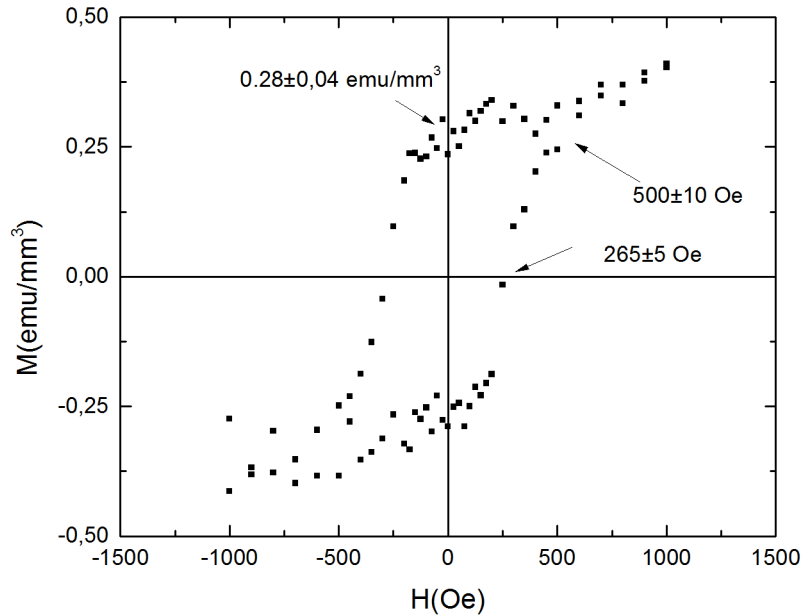


Figura 3.26: Mediciones de magnetización por unidad de volumen de un film de LBMO de 30nm a 5K utilizando magnetometría SQUID.

Se ve que, efectivamente, aparece un ciclo de histéresis ferromagnético a bajas temperaturas con un campo coercitivo de 265 Oe , un campo de saturación de 500 Oe y una magnetización remanente de $0,28 \text{ emu/mm}^3$.

A continuación se realizó una medición de magnetización con campo magnético aplicado, $300Oe$, como función de la temperatura. Esta medición se muestra en la figura 3.27.

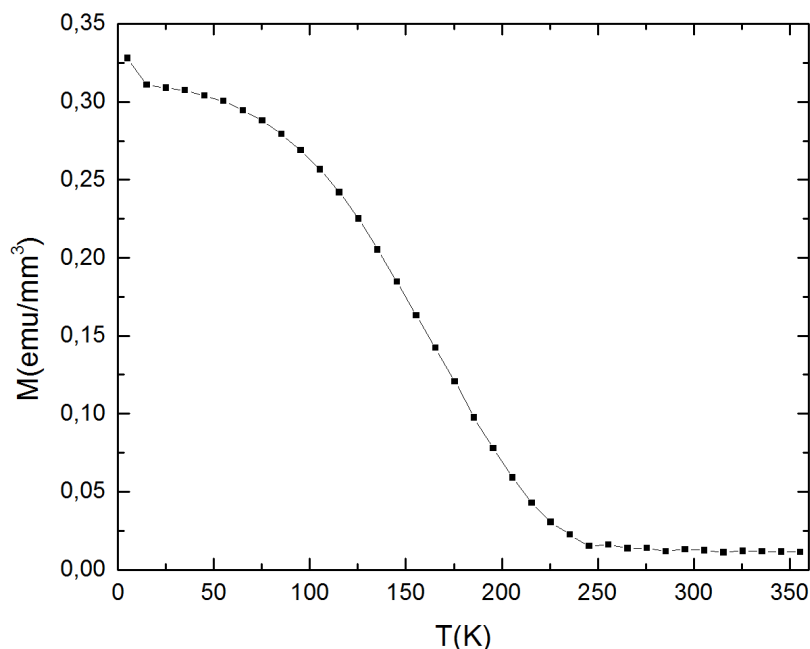


Figura 3.27: Medición de magnetización por unidad de volumen en función de la temperatura de un film de 30nm de LBMO , con un campo magnético aplicado de $300Oe$.

Se ve que la magnetización cae hasta casi cero por encima de 200-250K, de una manera similar a la esperada en una transición de segundo orden. Esto sucede a una temperatura levemente superior a la del cambio de régimen de resistividad que se midió en este mismo film ($T_{tr} = 190K$).

Esto pone en evidencia que el comportamiento ferromagnético es algo característico de la fase metálica, desapareciendo en la semiconductor.

3.2.6. Difracción de rayos X

Se realizó un difractograma del film de 30nm de LBMO depositado sobre un sustrato de STO, de la misma forma que para el BTO (Ver sección 3.1.4). El mismo se muestra en la figura 3.28. Se sabe que el LBMO y el STO poseen parámetros de red muy cercanos [25], razón por la que este último se utiliza como sustrato para el LBMO. Para distinguir los picos de difracción de ambos materiales se desplazó el sustrato de la condición de difracción ideal rotando el portamuestra del equipo. Esto disminuyó la señal producida por el STO y permitió detectar el pico del LBMO.

Por otro lado no hay presencia de otros picos de LBMO además de los (00x), con lo que el crecimiento también es cristalino y orientado por el sustrato como en el BTO.

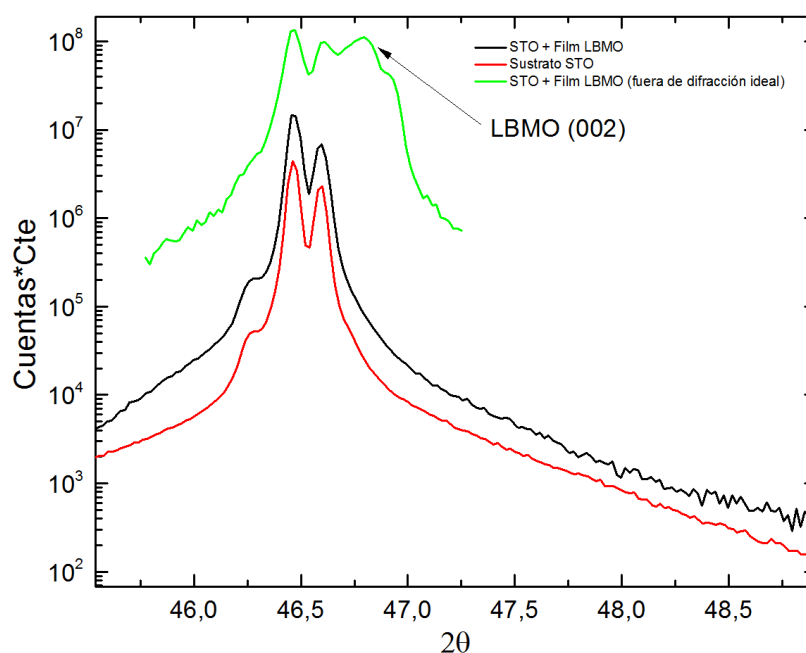


Figura 3.28: Difractograma realizado en un film de LBMO sobre un sustrato de STO alrededor de la difracción del plano (002) de ambos materiales.

De allí se obtiene que el parámetro de red del LBMO es $d = (0,39 \pm 0,01)nm$, el cual es similar al medido del BTO. Combinado con el hecho de que ambos materiales poseen la misma estructura cristalina, el acople entre ambos al crecer bicapas en dispositivos será excelente, produciendo muy pocos defectos en la interfaz.

3.2.7. Análisis estructural

Se muestra en la figura 3.29 una imagen topográfica de $10 \times 10 \mu m$ de la superficie de un film de LBMO de 30nm como los utilizados en las mediciones anteriores.

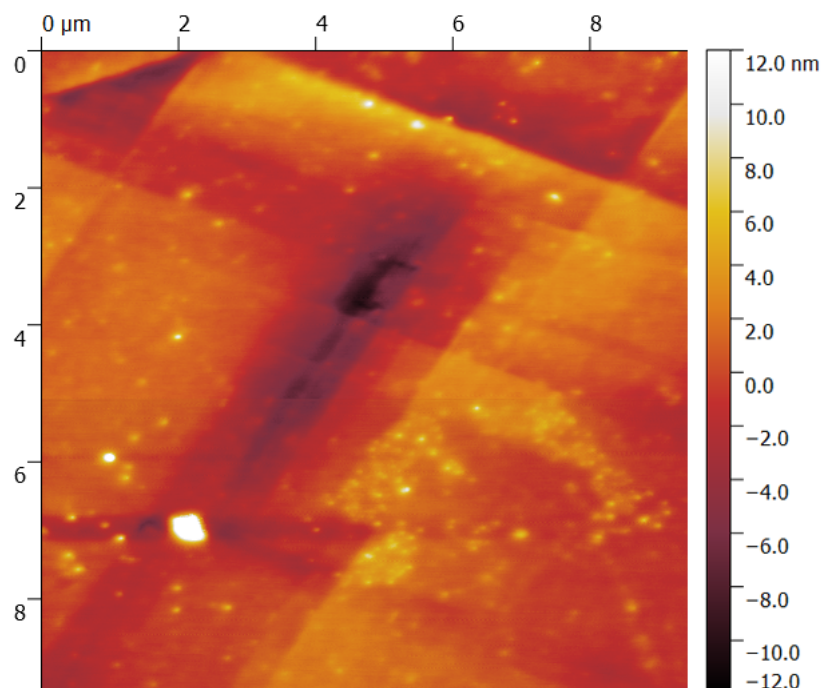


Figura 3.29: Imagen topográfica de 10x10μm de un film de LBMO de 30nm de espesor.

Se ve que el crecimiento es diferente al del BTO. En este caso aparecen terrazas de crecimiento alineadas con las direcciones cristalográficas del sustrato. Las terrazas son relativamente grandes, micrones o decenas de micrones de lado. La alineación de las terrazas con el sustrato implica que hay buen 'matching' entre el STO del sustrato y el LBMO.

Por otro lado, el crecimiento en terrazas implica que es difícil lograr un film completamente percolado en áreas grandes para espesores muy chicos. Esto es compatible con lo observado en las mediciones de conductividad, donde se ve que para films delgados se degradan rápidamente todas las propiedades y aparece evidencia de aumento de desorden, posiblemente por la aparición de 'huecos' en el film, zonas sin LBMO.

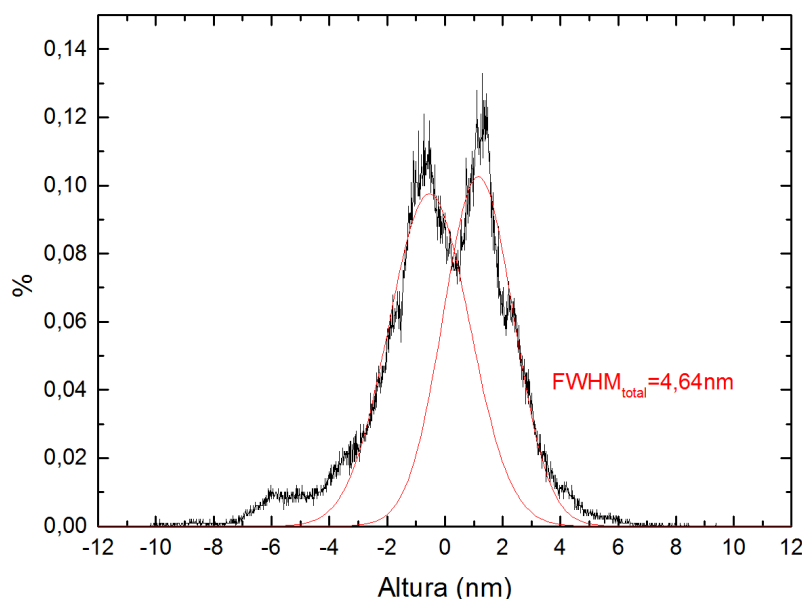


Figura 3.30: Histograma de rugosidad de film de LBMO

En la figura 3.30 se ve el histograma de rugosidad. Lo que se observa es una distribución multipico producto del crecimiento en terrazas. Esta distribución deja en evidencia la presencia de zonas sin material en films delgados.

3.3. Películas delgadas de BFTO

Este es un nuevo material, poco estudiado, que debería presentar propiedades multiferroicas (o sea, comportamiento ferromagnético y ferroeléctrico en simultáneo) a temperatura ambiente según mediciones realizadas en trabajos anteriores sobre pastillas. Se intentó detectar comportamiento multiferroico en el material crecido por sputtering en forma de film de 50nm de espesor.

3.3.1. Respuesta magnética

Para ver si el film presenta un carácter ferromagnético se utilizó el magnetómetro SQUID para medir magnetización como función del campo aplicado a 5K, igual que como se describió en 3.2.5 para el film de LBMO. En la figura 3.31 se muestra el resultado de esta medición.

Se ve que no hay ciclo de histéresis sino una respuesta paramagnética proveniente del mismo film o del sustrato. El film no es ferromagnético.

3.3.2. Respuesta eléctrica

Se realizaron mediciones de ferroelectricidad sobre el film de 50nm de BFTO, de la misma manera que sobre el film de BTO. Se realizaron mediciones a 8 Vpp y 100Hz,

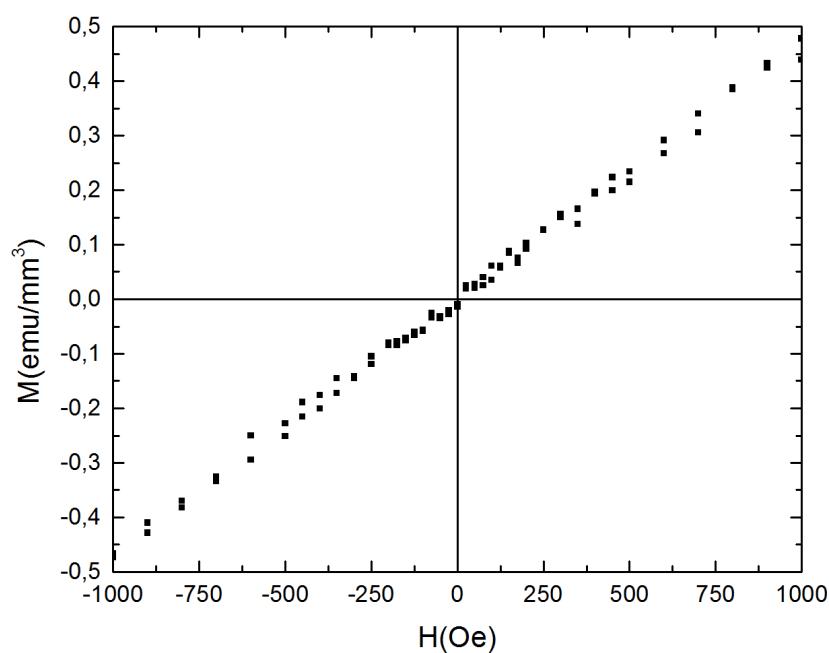


Figura 3.31: Medición de magnetización en función de campo aplicado para un film de BFTO de 50nm.

utilizando ambos métodos de caracterización ferroeléctrica. Los resultados se ven en la figura 3.32.

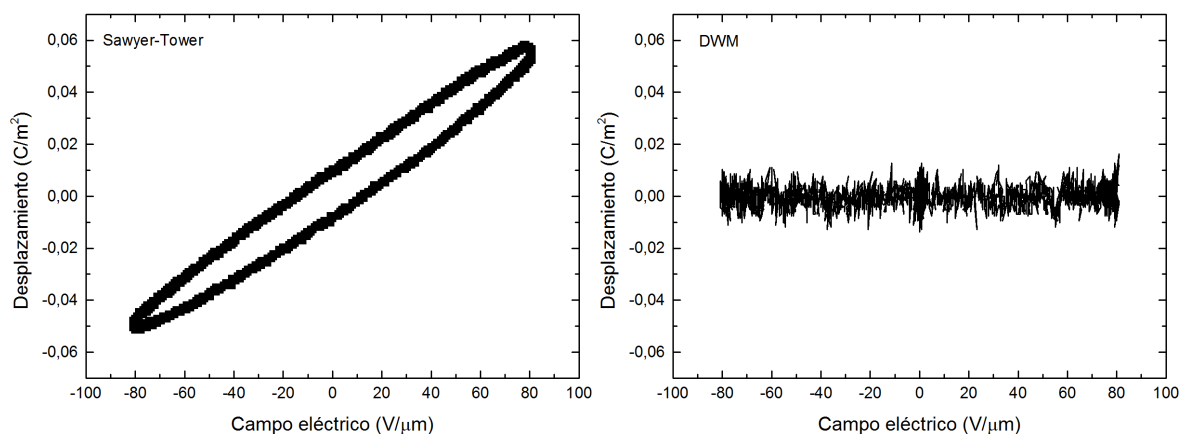


Figura 3.32: Mediciones de ciclos ferroeléctricos de un film de 50nm de BFTO, utilizando el método Sawyer-Tower y DWM.

Se ve que la medición por Sawyer-Tower es idéntica a la vista en 2.11 para un dieléctrico con pérdidas, sin ferroelectricidad.

Para confirmar este resultado se utilizó el método DWM, que permite obtener sólo la componente con histéresis del ciclo, eliminando las pérdidas y componentes lineales. Se confirma la medición previa, no se observa ferroelectricidad.

3.3.3. Rayos X

Se realizó difracción de rayos X sobre un film de 50nm de BFTO depositado sobre sustrato de STO, se muestra el difractograma en la figura 3.33. Se realizó de la misma manera que para el BTO (Ver 3.1.4).

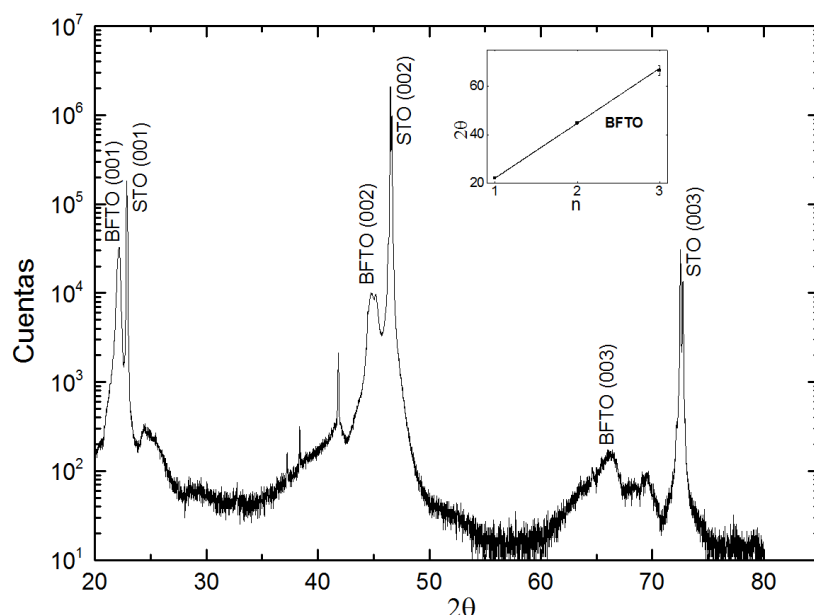


Figura 3.33: Difractograma de un film de 50nm de BFTO depositado sobre un sustrato de STO.

El parámetro de red del BFTO resultó ser $d = (0,393 \pm 0,003)nm$.

En la sección 4.2.2 se puede ver una caracterización estructural del crecimiento del BFTO, además de imágenes de corriente túnel a través del mismo.

3.4. Conclusiones de la caracterización de films

Se pudo realizar una caracterización exhaustiva de las propiedades mas importantes de los materiales aquí presentados, además de haber desarrollado y puesto a punto nuevas técnicas en el proceso.

Se pudo detectar comportamiento ferroeléctrico en películas delgadas de BTO mediante métodos directos como el Sawyer-Tower. Se implementó el método DWM mediante el cual se pudo remover la componente reversible de la medición, comprobando su eficacia en recuperar la señal puramente ferroeléctrica. También se implementó un sistema de medición basado en un AFM: microscopía de fuerza atómica piezoeléctrica. Con éste se pudo obtener la piezorespuesta de los films de BTO y se observó la fuerte correspondencia con la respuesta ferroeléctrica previamente medida con otros métodos. También se obtuvieron imágenes de respuesta piezoeléctrica pudiendo escribir y leer la polarización eléctrica directamente en la superficie del film. Además se realizó una

caracterización estructural del material y se buscaron transiciones de fase en el mismo, en forma de film, midiendo su permitividad como función de la temperatura.

Respecto a las manganitas, se realizó una caracterización completa en función del espesor, temperatura y campo magnético de la resistividad de películas delgadas de LBMO, observando la aparición de magnetorresistencia y efecto Hall. También se realizaron mediciones magnéticas y estructurales encontrando correlaciones con las mediciones de transporte, además de la aparición de comportamiento ferromagnético a bajas temperaturas, como predice el modelo de doble intercambio. Se asociaron varias de las tendencias marcadas en los resultados con incrementos del desorden en el film al disminuir el espesor y con el movimiento de la energía umbral necesaria para producir estados extendidos en la manganita, como predice el modelo de Anderson.

Se analizó un nuevo material en forma de película delgada: BFTO. Una doble perovskita aislante, propuesta como multiferroica. A pesar de que el mismo resultó aislante no se detectó respuesta ferromagnética, ni siquiera a bajas temperaturas. También se midió su respuesta ferroeléctrica, detectando un comportamiento dieléctrico simple, sin histéresis o indicios de ferroelectricidad.

En los capítulos siguientes se realizarán multicapas y dispositivos utilizando los materiales caracterizados en este capítulo, aprovechando sus propiedades y las interacciones presentes entre los films.

Capítulo 4

Dispositivos compuestos tipo juntura

“The future of humanity is going to bifurcate in two directions: Either it’s going to become multiplanetary, or it’s going to remain confined to one planet and eventually there’s going to be an extinction event.”

— Elon Musk

Se fabricaron varios dispositivos utilizando una capa de BFTO, aislante, encima de un film de LBMO. Se buscaron cambios en las propiedades eléctricas y magnéticas del LBMO causadas por la presencia del film de BFTO encima, debido a tensiones provocadas en la estructura cristalográfica o alteraciones en la estructura de bandas del material conductor.

Luego se caracterizó el comportamiento de corriente túnel a través de una barrera de BFTO utilizando LBMO como electrodo inferior, realizando un análisis estadístico y de curvas IV a través de la barrera que permitió obtener parámetros críticos del material aislante.

Finalmente se fabricaron junturas túnel al depositar un electrodo superior metálico, observando el cambio de las curvas IV de las junturas como función del área de las mismas.

4.1. Estudio de interacciones en sistemas BFTO/LBMO

Se creció por sputtering una capa de 4.5nm de BFTO encima de 30nm de LBMO, intentando modificar propiedades de este último debido a interacciones. Se midió la respuesta magnética de la bicapa y se realizaron mediciones de resistencia en función de temperatura.

4.1.1. Respuesta ferromagnética

Se realizaron mediciones magnéticas con el SQUID igual que como se hizo con el film de LBMO(Ver 3.2.5). Se muestra en la figura 4.1 la magnetización en función del campo externo aplicado.

Se ve que el resultado es aproximadamente la suma de las mediciones de las capas por separado. El film de BFTO (Fig. 3.31) aporta la mayoría de la componente paramagnética y el LBMO (Fig. 3.26) la ferromagnética.

Se puede descartar que la componente paramagnética provenga del sustrato al haber utilizado STO en la medición de magnetización del film de LBMO solo y en la medición de la bicapa, solo observándose una contribución paramagnética fuerte al colocar el BFTO.

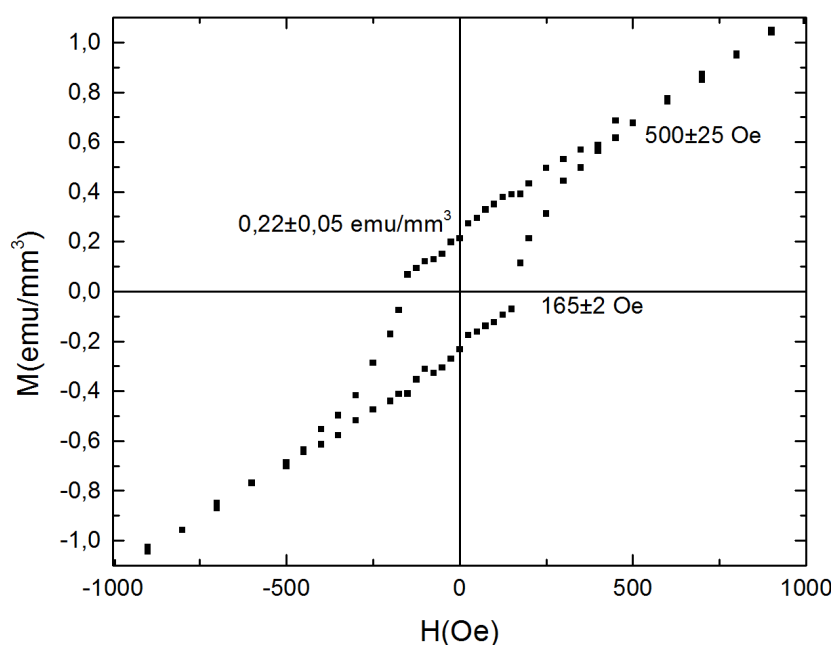


Figura 4.1: Magnetización en función de campo magnético de una bicapa de 4.5nm de BFTO encima de 30nm de LBMO a 5K.

También se realizaron mediciones de magnetización como función de la temperatura de la bicapa, con un campo de 300Oe aplicado. Se muestran en la figura 4.2.

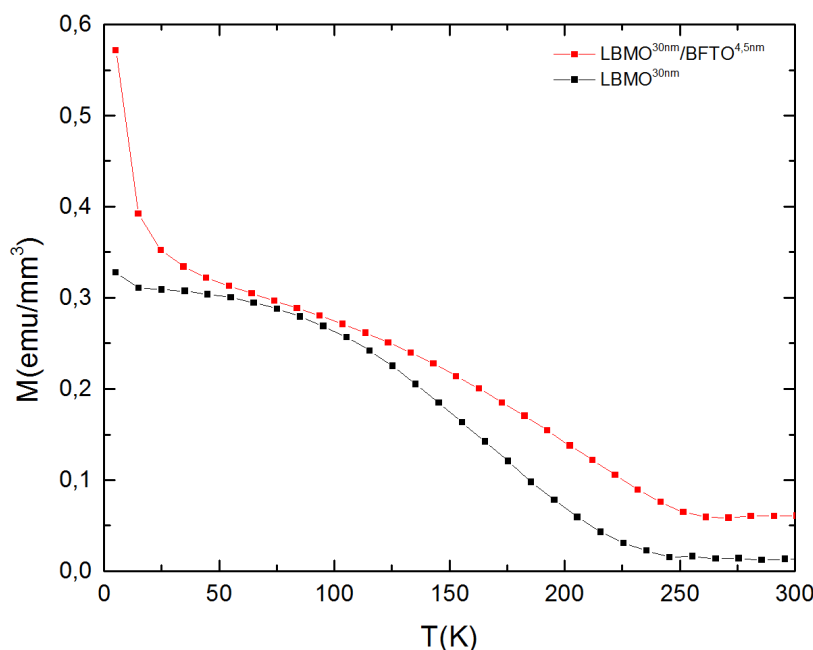


Figura 4.2: Magnetización en función de temperatura del sistema BFTO/LBMO con 300Oe de campo magnético externo. Se muestra, para comparar, la magnetización del film de LBMO de la figura 3.27.

Se ve que en la bicapa la curvatura asociada a un ordenamiento magnético resulta menos pronunciada, además de conservar mayor proporción de la magnetización total por encima de la temperatura de transición y subir rápidamente por debajo de los 20K, posiblemente todos estos efectos se deban a la contribución paramagnética de la capa de BFTO.

También se ve que la temperatura de transición de fase magnética subió levemente, alrededor de 25K. Este incremento también se ve reflejado en mediciones de resistividad en 4.1.2, lo cual es un buen indicio de la presencia de alguna interacción entre los materiales.

4.1.2. Mediciones de transporte eléctrico

Se midió la resistividad del film del LBMO debajo del depósito de BFTO y se contrastó el resultado con la resistividad del film de LBMO solo. Para esto fue necesario contactar a través de la capa superior, aislante, de alguna manera.

Como el objetivo era solo observar si la transición metal-semiconductor se desplazaba como consecuencia del BFTO, se abrieron 'rayas' con una punta de diamante en la bicapa, que se rellenaron con pintura de plata sobre la que se colocaron los cuatro contactos para medir resistencia tal como se muestra en la figura 4.3.

El contacto logrado por este método no es ideal (genera ruido y eventualmente se puede desconectar), pero es una manera simple de realizar alguna medición rápida. Además es desprolijo en el sentido de que la geometría de medición no está claramente

definida, con lo que obtener valores absolutos es difícil. Aun así sirve para comparar temperaturas de transición entre varias muestras.

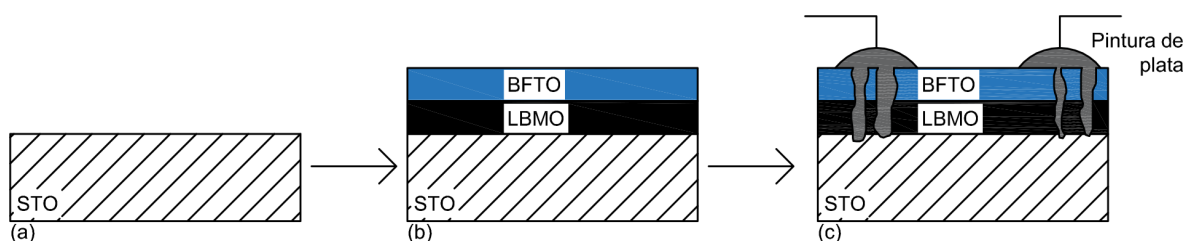


Figura 4.3: Técnica de contactado de una capa inferior mediante 'rayones' en un film aplicado a la medición de resistencia de una capa de LBMO debajo de una de BFTO aislante. (a): sustrato limpio, (b): depósito de ambas capas por sputtering, (c): 'rayado' de la bicapa y colocación de pintura de plata con cables.

Se muestra en la figura 4.4 el resultado de la medición.

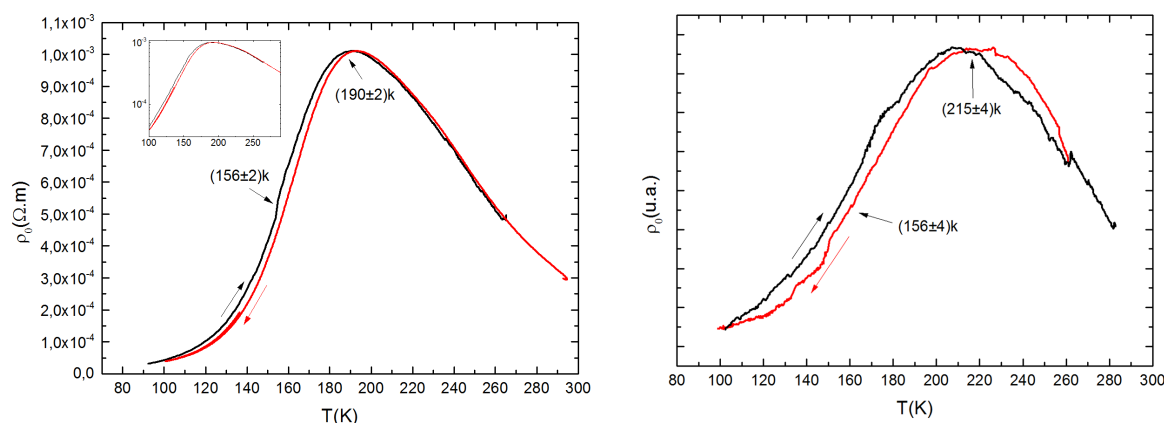


Figura 4.4: (izquierda): Medición de la resistividad de film de 30nm de LBMO, (derecha): Medición de la resistividad de 30nm de LBMO cubierto por una capa de 4.5nm de BFTO

Dejando de lado el ruido en la medición debido al método, se ve claramente un incremento de 25K en la temperatura del máximo respecto al film de LBMO solo, medición que se condice con la de magnetización en función de temperatura.

Ya que las mediciones descartaron el comportamiento ferromagnético o ferroeléctrico del BFTO, lo mas probable es que el corrimiento se deba a una deformación de la red cristalina del LBMO cerca de la interfaz, debido al BFTO o alguna alteración de la estructura de bandas como ya se mencionó.

4.2. Junturas túnel BFTO/LBMO

4.2.1. Modelo de Simmons de conductividad túnel

Una junta túnel es un dispositivo formado por dos materiales conductores separados por una barrera aislante delgada. Si se aplica un potencial eléctrico externo menor

que la energía de la barrera, clásicamente los portadores de carga no serían capaces de llegar al otro lado. Al realizar una interpretación cuántica del problema, la probabilidad de atravesar la barrera por efecto túnel deja de ser nula y se consigue un flujo de corriente eléctrica, en una situación clásicamente prohibida. Se muestra en la figura 4.5 un diagrama energético de una juntura túnel.

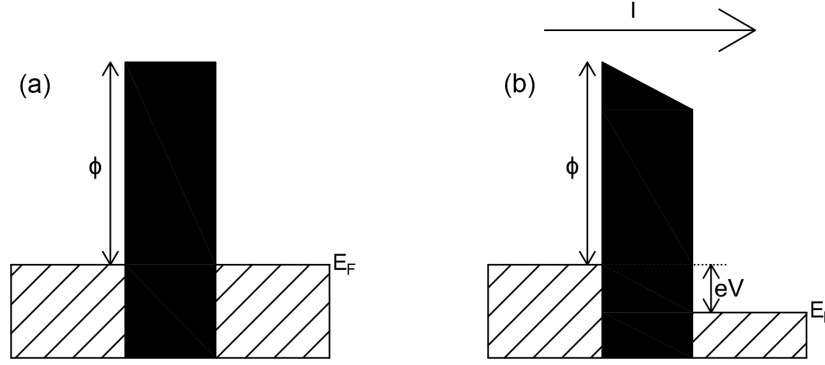


Figura 4.5: Diagrama energético de una barrera túnel, (a): sin potencial externo aplicado, (b): se aplica un potencial que impulsa la conducción a través de la barrera.

El modelo de Simmons intenta modelar este fenómeno cuantitativamente y obtener una expresión para la corriente en función del campo eléctrico aplicado. El desarrollo matemático puede leerse en [26] y en [17], donde se obtienen expresiones para las curvas IV en varios regímenes de energía potencial (eV) respecto a la energía de la barrera (ϕ).

En el caso de que $eV \gg \phi$ se está en el denominado régimen Fowler-Nordheim. Si 'A' es el área de la juntura túnel y 'd' el espesor de la barrera, la corriente vale:

$$I = \frac{2Ae^3}{8\pi\hbar d^2 \phi} V^2 \exp\left(-d \frac{8\pi\sqrt{2m}\phi^{3/2}}{3\hbar eV}\right) \quad (4.1)$$

Se ve que la corriente disminuye de manera exponencial con el espesor. Además, en este modelo, $I \propto V^2$.

4.2.2. Imágenes de corriente túnel en bicapas y análisis estructural

Se utilizó el microscopio AFM en modo C-AFM como se explicó en 2.2.3 sobre una capa de BFTO que es aislante, encima de LBMO conductor, y un sustrato de STO aislante.

Al aplicar una diferencia de potencial entre la punta y el film de LBMO, casi toda la corriente que se mide proviene de conducción por efecto túnel. Se obtuvieron una serie de imágenes topográficas y de conducción sobre muestras con distinto espesor de aislante: 1nm, 2.5nm, 4.5nm y 7nm. El espesor es nominal y la tasa de depósito fue

calibrada previamente en el laboratorio. En todos los casos el contacto eléctrico con el film de LBMO se realizó a través de 'rayas' realizadas con punta de diamante como en [4.1.2](#).

A continuación se obtuvieron curvas IV y se realizó un análisis estadístico sobre las imágenes para obtener parámetros críticos de la barrera túnel. Luego se colocaron pads de plata de distintos tamaños encima de la barrera y se analizó el comportamiento de la corriente túnel al usar estos pads como electrodos, en función de su tamaño. Todas las mediciones fueron realizadas con puntas de diamante dopadas con Boro DDESP en un microscopio AFM Veeco 3100, con un módulo 'extended TUNA' como amplificador de corriente. Se muestran en la figura [4.6](#) las imágenes topográficas y de corriente de $2 \times 2 \mu m$ obtenidas sobre los films de BFTO. La tensión aplicada para medir la corriente es 3V en todos los casos. El color de las imágenes de corriente se encuentra en escala logarítmica.

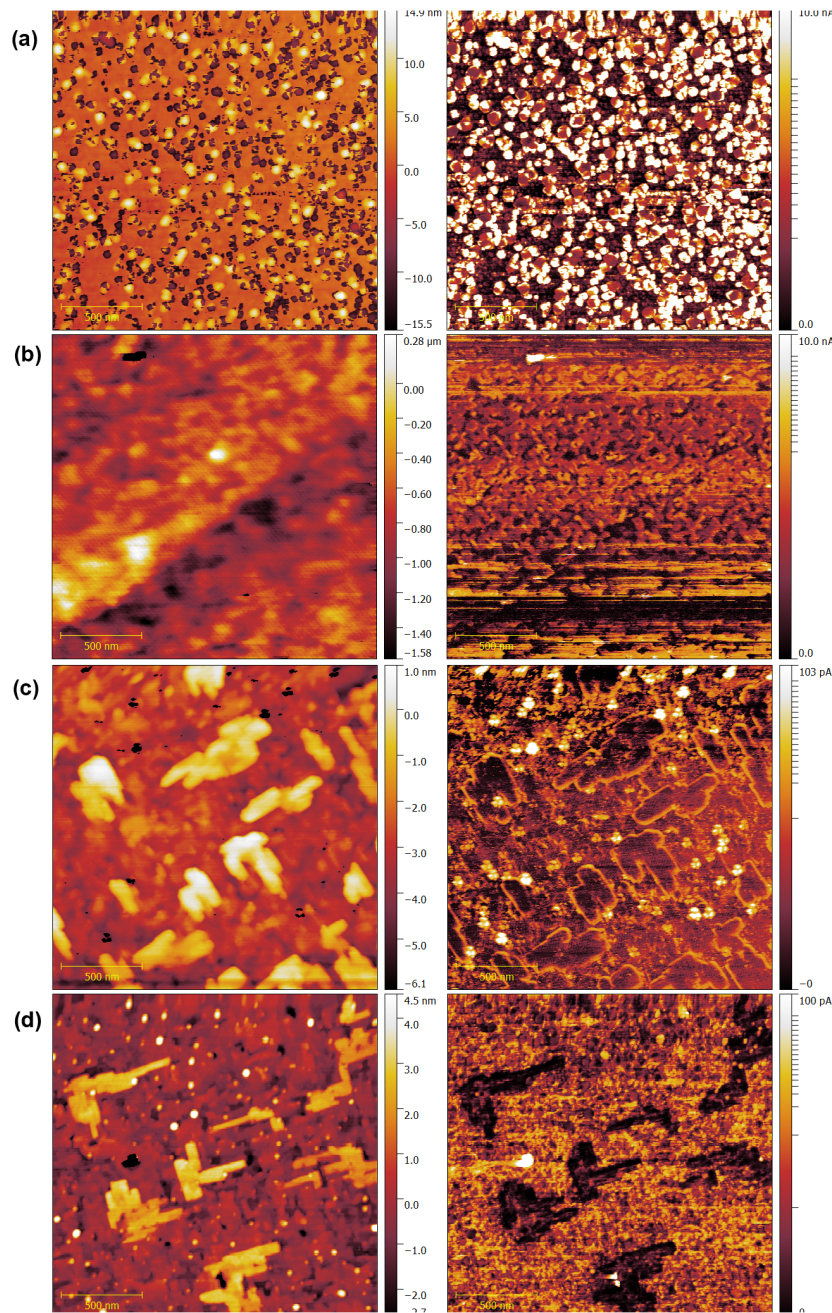


Figura 4.6: Imágenes topográficas (izquierda) y de corriente (derecha) sobre films de (a):1nm, (b):2.5 nm, (c):4.5nm y (d):7nm de BFTO depositado sobre un film de 30nm de LBMO, con 3V de bias.

Se pueden apreciar las distintas etapas de crecimiento del aislante examinando las imágenes.

En el film de 1nm se ven muchas zonas con alta conductividad(el amplificador de corriente satura), donde la corriente no conduce a través de la barrera sino porque el film aislante no alcanzó a percolar completamente. Estos defectos se denominan 'pinholes'.

Para un espesor de 2.5nm la percolación es casi completa y ya casi no se observan estos defectos.

Se ve que los films no crecen parejo al aumentar el espesor, sino que se forman islas. Estas presentan menos conductividad al ser zonas con barrera aislante más gruesa.

En la figura 4.7 se muestra un histograma de las imágenes topográficas donde se puede apreciar el efecto del crecimiento despaseado provocando dobles picos en las distribuciones.

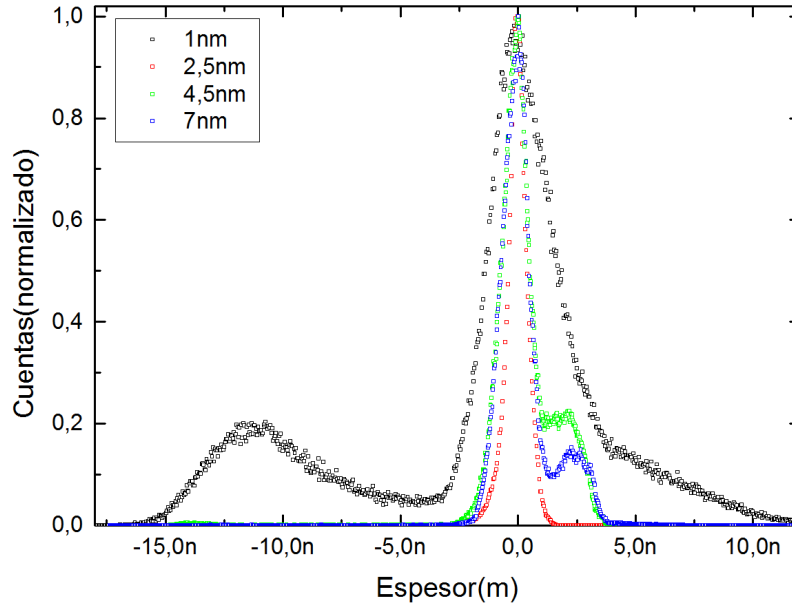


Figura 4.7: Histogramas de topografía para distintos espesores de BFTO depositado sobre LBMO, normalizado y desplazado a cero.

Es posible que este crecimiento desordenado se deba a condiciones de sputtering no optimizadas o que deba depositarse por otros métodos.

Análisis estadístico

A partir de las imágenes de conducción se puede obtener información de la barrera. Para esto se utilizará un modelo fenomenológico equivalente al de Simmons [26] de corriente túnel a través de una barrera aislante, explicado en 4.2.1:

$$\ln(I(V, d)) = A_0(d) + \alpha(d)\ln(V) \quad (4.2)$$

Desarrollando A_0 y α a primer orden en d :

$$\ln(I(V, d)) = (a_0 + a'd) + (\alpha_0 + \alpha'd)\ln(V) \quad (4.3)$$

con a_0 , a' , α_0 y α' constantes.

Esta ecuación se puede reescribir de manera más conveniente como:

$$I = e^{a_0} V^{\alpha_0} e^{-\frac{d}{\lambda}} \quad (4.4)$$

$$\lambda(V) = \frac{1}{|a'| - \alpha' \ln(V)} \quad (4.5)$$

Se ve que en el modelo aplicado no se fuerza $\alpha_0 = 2$ sino que se deja como parámetro libre, esto se sugiere en [27] y [28] para lograr un mejor ajuste de los datos.

Si la tensión V es constante, como en las imágenes tomadas por C-AFM, la corriente dependerá de manera exponencial con el espesor de la barrera.

Para realizar estadística hace falta suponer alguna distribución para el espesor de la barrera aislante. Se propone una distribución normal debido a que es el resultado esperado de un crecimiento espacialmente aleatorio e isotrópico. Un esquema del crecimiento aleatorio se muestra en la figura 4.8.

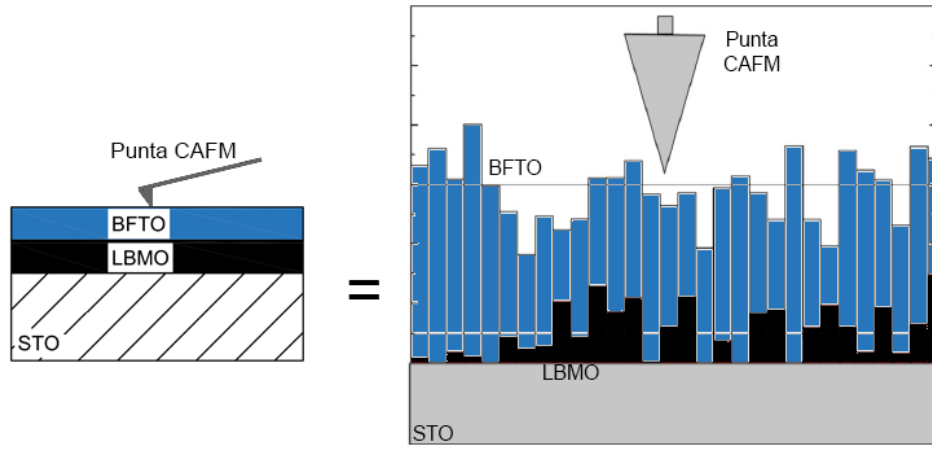


Figura 4.8: Situación esquemática de espesores de un film de BFTO aislante al realizar imágenes de corriente túnel con un microscopio AFM[27].

Por otro lado se observó en la sección anterior que el material crece en islas. A pesar de que esto contradiga las condiciones mencionadas, una distribución normal sigue siendo una buena primera aproximación al problema.

Al asumir la distribución normal de espesores y que vale la ecuación 4.4, la distribución de la conductividad túnel deberá corresponder a tomar la exponencial de una gaussiana. Ésta se denomina log-normal. La función de densidad de probabilidad es la ecuación 4.6 y se muestra en la figura 4.9 la misma para varios valores de los parámetros.

$$\mathcal{N}(\ln(x); \mu, \sigma) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(\ln(x) - \mu)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (4.6)$$

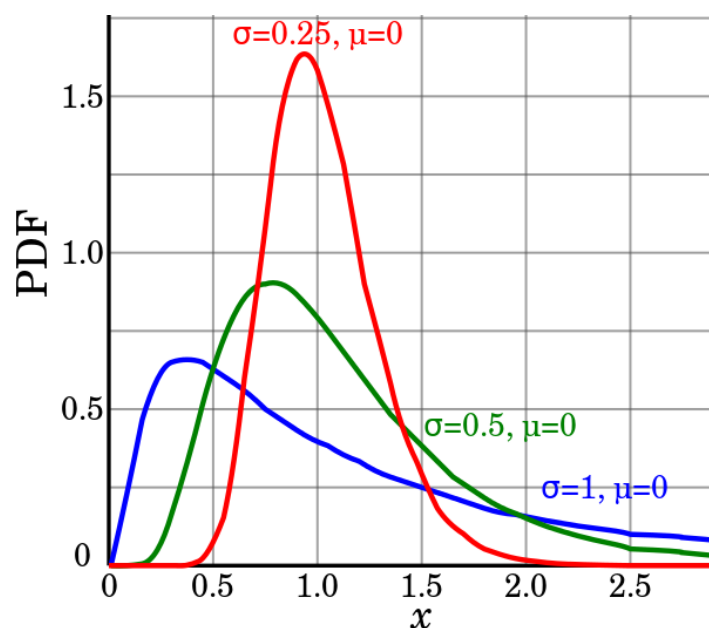


Figura 4.9: Densidad de probabilidad de una distribución log-normal.

Esta distribución tiene como particularidad que en escala doble logarítmica se ve como una parábola, por lo que es fácil de reconocer.

Teniendo esto presente, se muestran en la figura 4.10 los histogramas normalizados de las imágenes de corriente junto con el mejor ajuste conseguido de distribuciones log-normales.

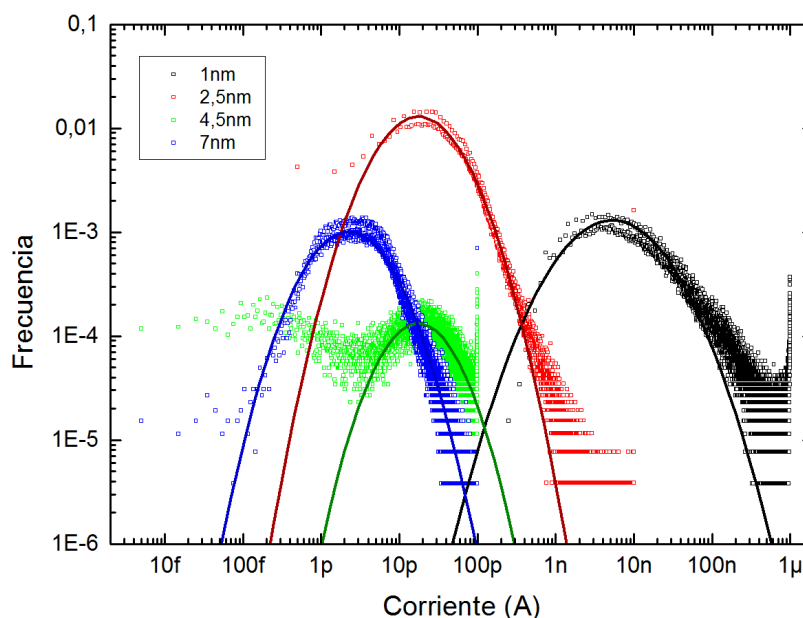


Figura 4.10: Histograma de corriente de las imágenes de C-AFM de los cuatro espesores de barrera analizados junto con ajuste log-normal.

Se ve que el ajuste de los datos es razonable cerca del máximo de la distribución, donde domina la conducción por túnel de las zonas planas de la muestra. Para corrientes grandes los datos se separan de la distribución debido a los pinholes presentes.

Para corrientes bajas es probable que el hecho de que la barrera aislante crezca de manera no uniforme cause problemas en los ajustes. Los picos dobles observados en 4.7 probablemente se propaguen a bajas corrientes donde afectan las islas vistas en 4.6.

Se puede calcular el parámetro λ de la ecuación 4.4 a partir de un gráfico de la corriente media obtenida de la estadística como función del espesor nominal de cada film. Se muestra este gráfico en la figura 4.11. Se utiliza la corriente media en vez de los máximos de las distribuciones porque al no ser parejo el crecimiento, el máximo pierde poder predictivo. Para calcular los valores medios se removieron los pinholes de los datos.

Del ajuste se obtiene que $\lambda = (1,19 \pm 0,3)nm$.

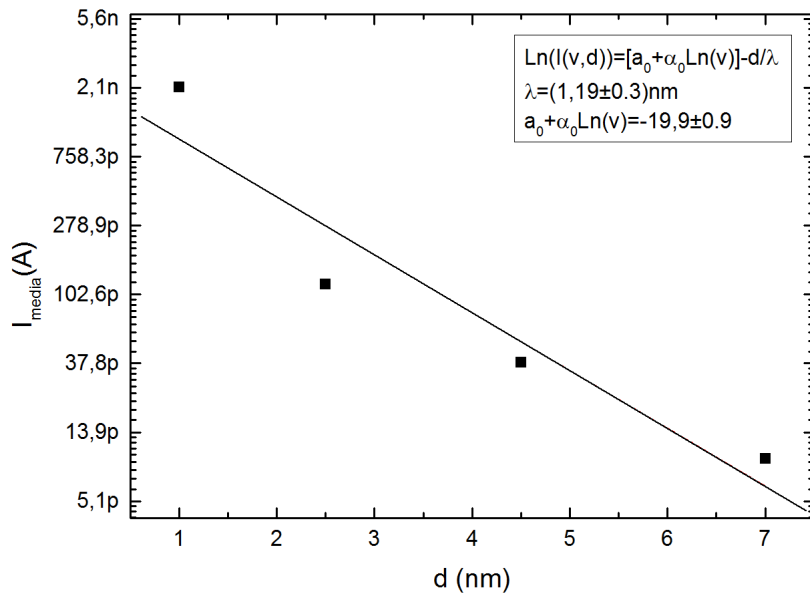


Figura 4.11: Corriente media como función del espesor nominal de los films. Se muestra el ajuste de un decaimiento exponencial para obtener λ

A partir de la longitud de atenuación λ se puede calcular la energía de la barrera túnel ϕ (en el régimen Fowler-Nordheim[26]) a partir de la ecuación:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{8\pi\sqrt{2m^*}}{3heV}\phi^{3/2} \quad (4.7)$$

Donde 'h' es la constante de Planck, 'e' la carga del electrón, 'V' la tensión aplicada sobre la barrera y 'm*' la masa efectiva de los portadores de carga. Se usará la masa del electrón.

De allí sale que $\phi = (0,52 \pm 0,09)eV$.

En mediciones previas realizadas en el laboratorio se han medido energías del orden de $0,6 - 0,9eV$ para barreras de BSTO de buena calidad y $0,3eV$ en barreras de peor calidad.

La medición realizada sitúa a los films crecidos en una energía intermedia, más

cerca de los films de mejor calidad.

4.2.3. Curvas IV en bicapas

Utilizando el microscopio en modo C-AFM se obtuvieron curvas IV a través de la bicapa, de manera de utilizar los datos para caracterizar la barrera túnel. Se realizaron múltiples mediciones para cada espesor apoyando directamente la punta conductora en varios lugares de cada muestra. Luego se seleccionaron mediciones representativas. Se muestran en la figura 4.12 en escala doble logarítmica. Para cada curva se realizó un ajuste lineal para obtener $A(d)$ y $\alpha(d)$ como se definieron en la ecuación 4.2.

En el subgráfico se muestra un nuevo ajuste lineal sobre los valores de $A(d)$ y $\alpha(d)$ obtenidos, para determinar la validez de la aproximación a primer orden propuesta en la ecuación 4.3 y obtener los coeficientes a_0 , a' , α_0 y α' .

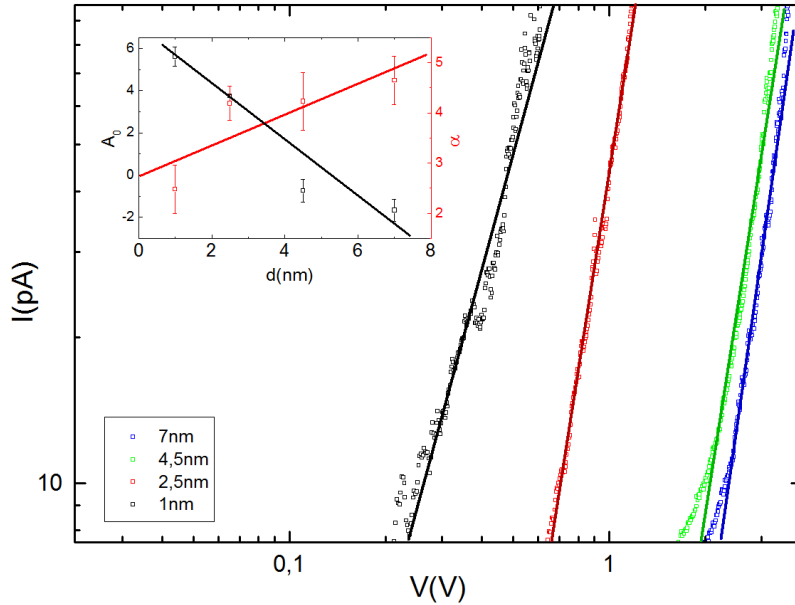


Figura 4.12: Curvas IV obtenidas por medio de C-AFM sobre una bicapa de BFTO-LBMO, variando el espesor de la barrera y calculando los coeficientes del modelo.

Se ve que los datos (en escala doble logarítmica) siguen una tendencia lineal desviándose para corrientes bajas. Esto mismo fue observado previamente en [28]. Se explica con el hecho que el modelo de la ecuación 4.4 es válido sólo para voltajes altos en relación a la energía de barrera[17](que sea válido el régimen Fowler-Nordheim[26]).

De los ajustes del subgráfico se obtienen: $a_0 = 7,0 \pm 0,6$, $a' = -1,3 \pm 0,3$, $\alpha_0 = 2,7 \pm 0,6$ y $\alpha' = 0,3 \pm 0,1$.

El modelo original de Simmons predice que $\alpha_0 = 2$, distinto a lo medido. Esta discrepancia no es exclusiva de este trabajo, fue observada previamente para otros materiales en [17],[27] y [28], en general midiendo valores más grandes que 2.

4.2.4. Curvas IV depositando electrodos

Sobre la bicapa de 7nm de BFTO utilizada en la sección anterior se depositaron pads cuadrados de plata de 250nm de espesor de distintas áreas. Se realizó para observar el efecto de 'promediado' y reducción de ruido que produce un electrodo superior en la juntura túnel. Las mediciones de corriente se realizaron utilizando el C-AFM, apoyando la punta conductora sobre los electrodos.

Se muestra en la figura el proceso de colocación de los electrodos. Encima de la bicapa se depositó un film de plata de 250nm por sputtering. Luego se realizó litografía. Se removió la plata sobrante mediante RIE y se limpió la fotoresina.

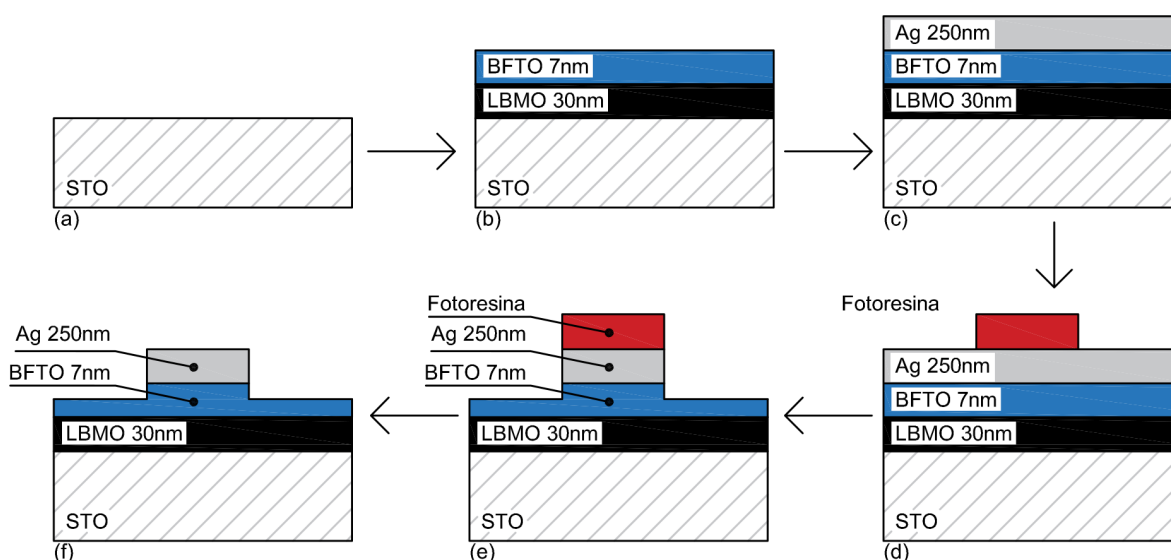


Figura 4.13: Proceso de fabricación de las junturas túnel con electrodo superior: (a), (b) y (c): depósito de las capas necesarias para la juntura, (d): litografía de los electrodos, (e): ataque iónico para remover material sobrante, (f): juntura terminada.

Se utilizó el film mas grueso de los antes utilizados (7nm) porque es importante evitar los pinholes debajo de los electrodos. La presencia de uno solo de éstos cortocircuitaría la juntura. Además se crecieron múltiples electrodos para cada tamaño para poder comparar la distribución de las curvas IV y tener redundancia en caso de cortocircuito. Los electrodos son de $20\mu m^2$, $75\mu m^2$, $500\mu m^2$ y $1225\mu m^2$

Se muestran en la figura 4.14 cinco curvas IV para cada tamaño de electrodo.

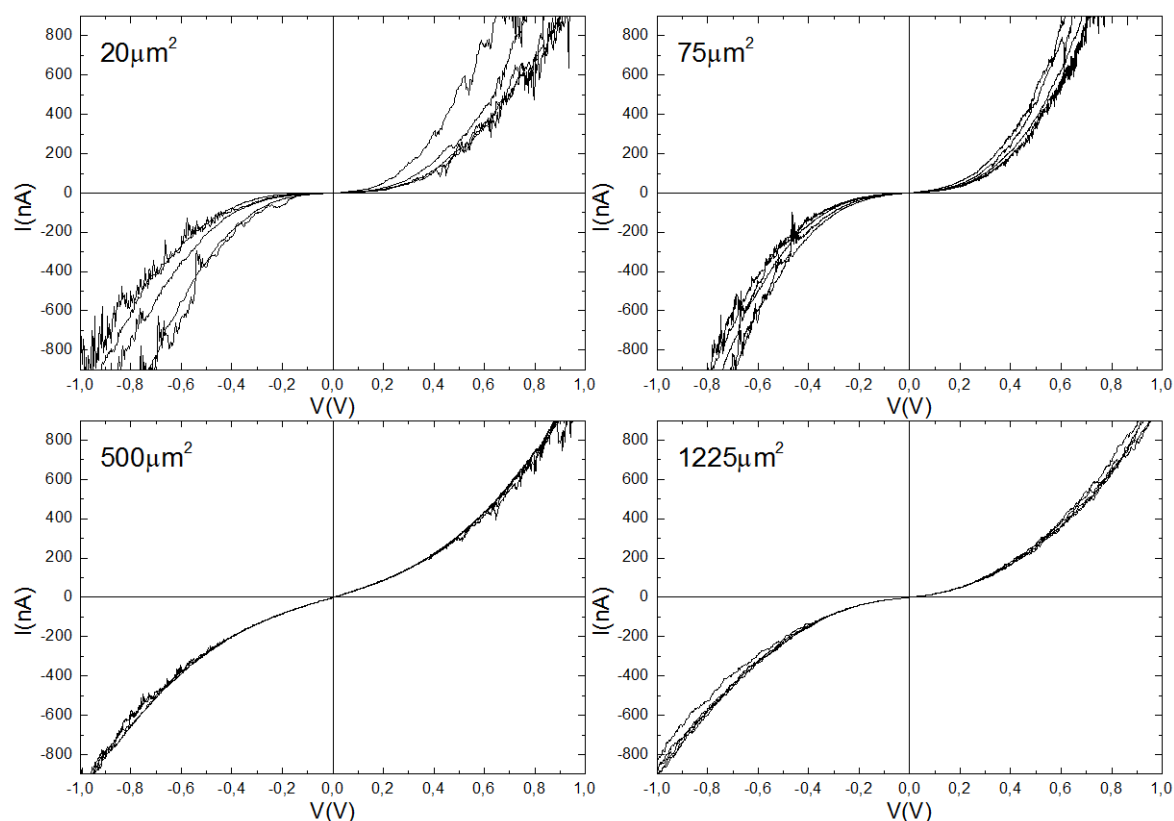


Figura 4.14: Curvas IV sobre junturas túnel de BFTO de distintas áreas superficiales.

Se ve que el ruido disminuye significativamente con el tamaño. Al aumentar el área de los pads, el espesor medio de material aislante en cada junta resulta mas similar entre los distintos pads del mismo tamaño, logrando mediciones mas repetibles. El área extra reduce los efectos de rugosidad del film.

4.3. Conclusiones de la medición de interacciones LBMO/BFTO y junturas túnel

Se buscaron interacciones entre un film de BFTO y uno de LBMO creciendo una bicapa y realizando mediciones de magnetometría y de resistividad del LBMO como función de la temperatura. Se detectó que ambas mediciones presentaron un aumento de la temperatura de transición de fase metal-semiconductor del LBMO de alrededor de 25K.

Dado que el BFTO no presentó respuesta magneto-eléctrica, es de suponer que la interacción se debe a stress en la estructura cristalina del LBMO provocado por el BFTO. El LBMO es conocido por presentar acople entre la deformación estructural y su respuesta magnética [28]. También es posible que ocurra una alteración de la estructura de bandas de la manganita debido a la presencia del BFTO.

Se fabricaron bicapas de BFTO/LBMO y se utilizó microscopia C-AFM para obtener imágenes topográficas y de conductividad para distintos espesores de BFTO, que actúa de barrera aislante. Utilizando AFM topográfico se observó que éste no crece plano sino en islas. Se realizó un análisis estadístico sobre la topografía y la conducción. Luego se aplicó un modelo fenomenológico de conductividad a través de una barrera túnel desarrollado anteriormente para analizar los datos y obtener la longitud de atenuación $\lambda = (1,19 \pm 0,3)nm$ y la energía de la barrera $\phi = (0,52 \pm 0,09)eV$.

Se obtuvieron curvas IV a través de las bicapas, para obtener otros parámetros del modelo incluyendo el exponente de la tensión $\alpha_0 = 2,7 \pm 0,6$, que difiere de lo que predice Simmons de manera similar a lo observado en otros trabajos.

A continuación se colocaron electrodos de varios tamaños encima de la barrera aislante, para formar el electrodo superior de una juntura túnel en vez de utilizar la punta del microscopio directamente. Se observó un fuerte aumento de la repetibilidad de las mediciones y disminución del ruido al aumentar el tamaño de los electrodos, debido al efecto de promedio que provocan al distribuir la corriente sobre un área mayor. Esto permitió observar la buena reproducibilidad y homogeneidad de la barrera.

Capítulo 5

Sistemas memristivos

“What do you think of this f-flying vehicle, Morty? I built it out of stuff I found in the garage.”

— Rick Sanchez

5.1. Análisis teórico

5.1.1. Introducción

Los memristores son un tipo de componente electrónico pasivo de dos terminales ideado originalmente a principios de los '70, como un complemento natural al comportamiento de los componentes pasivos tradicionales: resistencia, capacitores e inductancias.

Originalmente se ideó como un dispositivo que vinculara propiedades de carga y flujo magnético[29] así como una resistencia vincula corriente con tensión. Si se analiza el efecto que causaría dicho dispositivo en una curva IV, se obtendría un loop con forma de 8 como el de la figura 5.2.

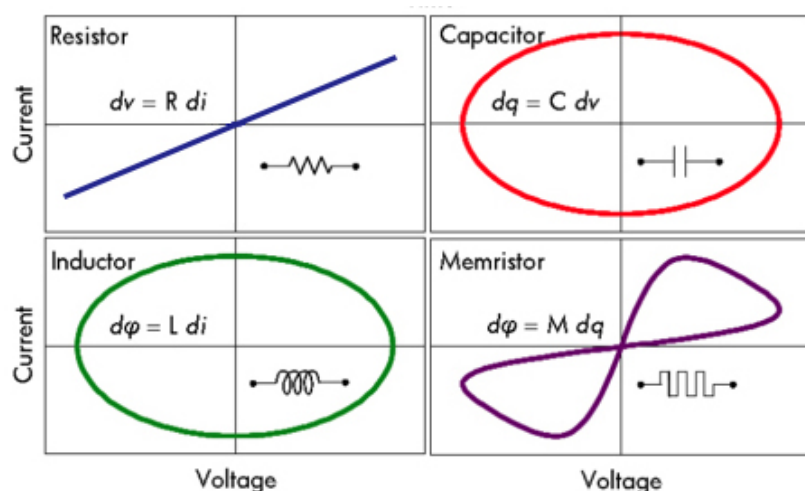


Figura 5.1: Curvas IV de componentes pasivos. incluyendo el memristor.

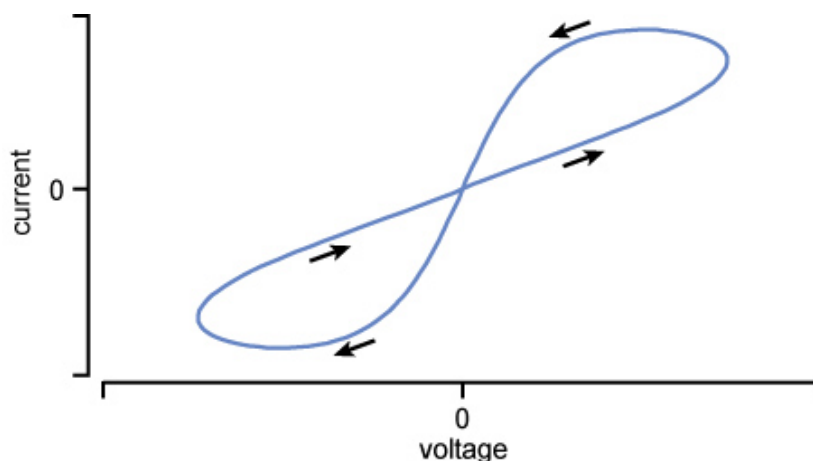


Figura 5.2: Curva IV característica de un memristor

El nombre memristor proviene de dicha curva, debido a que presenta distinta pendiente alrededor del cero dependiendo de la historia del componente. Si previamente se aplicó un pulso de corriente positivo y se retornó al cero, al medir la resistencia del dispositivo se medirá un valor de resistencia diferente que si se hubiera aplicado un pulso negativo.

Durante mucho tiempo se consideró a los memristores como un desarrollo sólo teórico, ya que no parece ser posible desarrollar un dispositivo que vincule propiedades de flujo magnético con carga. A pesar de ello, al día de hoy se considera memristor no tanto al dispositivo que vincule ambas propiedades sino como el que presenta una curva IV con forma de 8, con más de un estado de resistencia para tensión nula. Extendiendo la definición de esta manera, hubo varios intentos en desarrollar estos dispositivos, algunos más exitosos que otros.

La razón fundamental de querer desarrollar estos dispositivos es que facilita mucho el desarrollo de algunos sistemas. Se pueden utilizar a los memristores como una celda

de memoria mejor que las actuales basadas en CMOS. Las memorias basadas en sistemas memristivos combinan la velocidad de las celdas RAM, o aún mas rápidas, con la no volatilidad de las flash. Además de presentar una gran resistencia a la radiación y a cambios de temperatura, lo que las hace ideales para su utilización en la industria aeroespacial. Una celda basada en un memristor se puede fabricar como se muestra en la figura 5.3.

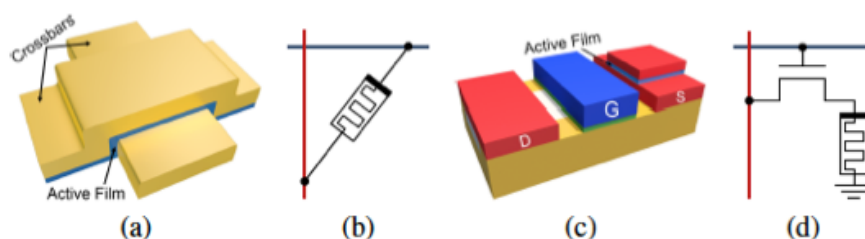


Figura 5.3: Celdas de memoria basadas en memristores.

Estas celdas se pueden conectar en una matriz de $n \times m$ para formar una memoria de tamaño arbitrario. Las líneas horizontales en azul se denominan 'wordlines' y se utilizan para seleccionar la fila a acceder. A través de las líneas verticales en rojo se lee o escribe en la fila correspondiente. Para escribir en una celda de memoria basada en un memristor se debe aplicar alta tensión positiva o negativa entre sus terminales. Para leer la memoria se debe medir resistencia cerca de 0V. La electrónica que comanda las 'bitlines' y 'wordlines' deben diseñarse para realizar este proceso de manera transparente.

Otra aplicación de mucho interés de los sistemas memristivos es en redes neuronales de estado sólido. Un memristor tiene un comportamiento muy similar, eléctricamente, al de una sinapsis[30], en el sentido de su dependencia de la resistividad en su estado anterior. Utilizando memristores se pueden construir redes neuronales de estado sólido sin 'simular' el comportamiento neuronal con CMOS, sino utilizar los memristores directamente en el proceso de entrenamiento de la red [31], resultando en una red neural mucho mas rápida y compacta que la alternativa simulada. En los últimos años ha aparecido mucho interés en esta área, en lo que se denomina computación neuromórfica. Implica diseñar arquitecturas de procesamiento similares a las de una red neuronal, y los dispositivos basados en memristores parecerían ser una pieza clave en este desarrollo. Por ejemplo en [32] se puede ver un desarrollo reciente de tecnologías neuromórficas basadas en memristores.

De allí se muestra la figura 5.4 donde se ve un sistema memristivo basado en cambios de fase para implementar comportamientos neuromórficos en una celda.

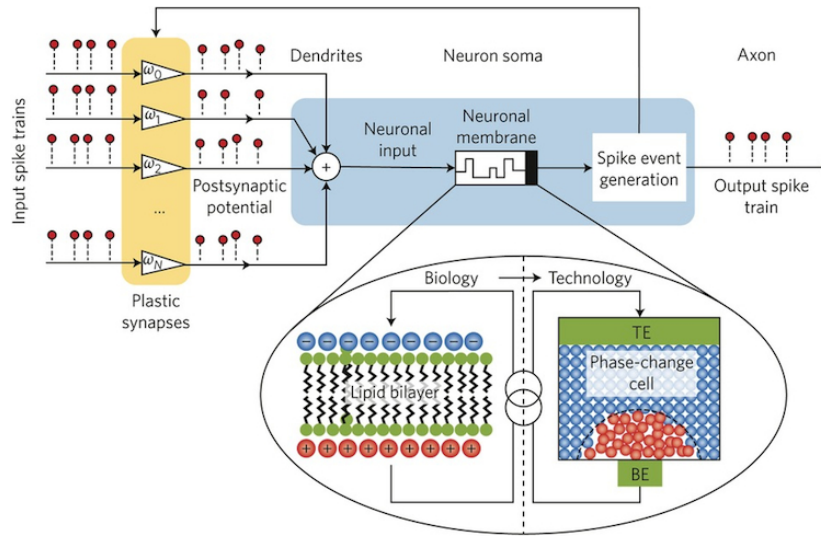


Figura 5.4: Esquema de celda neuromórfica utilizando memristores, de [32].

En la figura se establece un análogo con el funcionamiento de una neurona real, comparando el funcionamiento de un memristor con el de una sinapsis. Se ve un sistema con múltiples entradas y una única salida, la cual depende del estado de las entradas de acuerdo a una función que depende del entrenamiento previo de la red. Funcionamiento que se adapta perfectamente a un circuito con memristores. Para más detalles en aplicaciones en redes neurales se puede leer [31] y [32].

5.1.2. Tipos de memristores y estado del arte

Históricamente el desarrollo de sistemas memristivos estuvo basado en el movimiento de vacancias, iones u otras partículas en estructuras cristalinas, por ejemplo, el memristor desarrollado por Hewlett Packard se basa en el movimiento de iones de oxígeno en films de TiO_{2-x}/TiO_2 [33], como se muestra en la figura 5.5. Este tipo de tecnología presenta buenos resultados en tamaños de integración y velocidades de acceso, aunque debido a que el movimiento de partículas causa una degradación en las estructuras cristalinas, su vida útil se encuentra fuertemente limitada a decenas o cientos de ciclos de lectura/escritura.

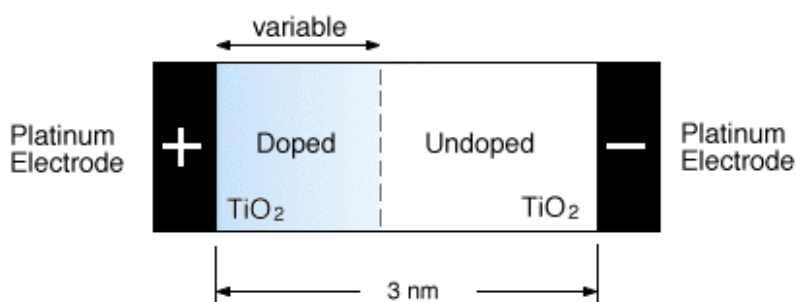


Figura 5.5: Construcción de memristor clásico de TiO_{2-x}/TiO_2 . Este tipo de dispositivos presentan problemas de vida útil.

En los últimos años, con el advenimiento de nuevas tecnologías de microfabricación que permiten el nanoestructurado complejo, han aparecido otras tecnologías de fabricación de dispositivos memristivos que intentan paliar los problemas de durabilidad. Una de ellas es la utilización del fenómeno de electroresistencia túnel a través de una barrera ferroeléctrica [34]. Esta técnica se basa en el aprovechamiento de la corriente túnel a través de un ferroeléctrico. La resistividad de dicha barrera puede cambiar dos órdenes de magnitud al invertirse la polarización eléctrica del film con lo que es ideal como memoria. A pesar de que esta técnica resuelve parcialmente los problemas de durabilidad, resulta muy difícil de llevar la técnica a un estado utilizable a nivel industrial. Esto es debido a que requiere la fabricación de películas ferroeléctricas extremadamente delgadas, del orden del nanómetro de espesor y de muy buena calidad estructural, para evitar la aparición de pinholes en las junturas. La tasa de éxito en la fabricación de este tipo de dispositivos es demasiado baja para resultar práctico.

Otra tecnología emergente es la desarrollada en Seagate Technology [35]. Esta está basada en la interacción spin-torque. Consiste en utilizar corriente eléctrica para desplazar una pared de dominio de un film ferromagnético. La interacción de éste material con pared móvil y un segundo film magnético resulta en un comportamiento memristivo en la corriente. Posee como inconveniente que su fabricación es compleja y requiere alta densidad de corriente para funcionar, con lo que su implementación en gran escala es difícil.

5.1.3. Propuesta para nuevo dispositivo memristivo

El dispositivo presentado tiene como ventaja respecto a los desarrollos previos en la materia que se basa en el aprovechamiento de propiedades intrínsecas de los materiales del dispositivo, sin movimiento de vacancias a través de films o efectos que requieran procesos de fabricación complicados como el crecimiento de películas ultradelgadas. Se basa en utilizar el comportamiento intrínsecamente remanente de un ferroeléctrico para perturbar el estado de conducción de un film sensible a perturbaciones como

el LBMO. Aprovechando la interacción entre ambos materiales se puede esperar un comportamiento con remanencia en la resistividad de la misma manera que lo que uno esperaría de un memristor. Para que funcione como uno espera es fundamental que la resistividad del material cambie con la polarización eléctrica del ferroeléctrico. Además el efecto debe presentar permanencia en el tiempo al remover el campo eléctrico de excitación y el cambio debe ser tal que la resistividad se altere para producir una curva IV como la de la figura 5.2. La manera de que esto suceda es que el cambio de resistividad del film sensor sea impar frente a cambios de polarización del ferroeléctrico.

Para que pueda considerarse como comportamiento memristivo, es importante que el dispositivo se auto polarice, es decir, debe ser un dispositivo de dos pines cuya resistividad dependa de la historia, con lo que se debió idear una forma de lograr cambiar la polarización del ferroeléctrico utilizando la misma tensión que hace circular corriente por el material sensor. La manera planteada de lograr este efecto es con una serie de metalizados sobre la capa ferroeléctrica, adecuadamente conectados.

Se muestra en la figura 5.6 un esquema conceptual del diseño planteado. Cabe aclarar que aunque este diagrama sirve para explicar el funcionamiento, no es como finalmente se debe fabricar por varias razones técnicas, como que se debe contactar el film conductor sensor que se encuentra debajo del film aislante, o problemas de roturas del film aislante en los bordes del material sensor. Una descripción exacta del proceso de fabricación se muestra en la siguiente sección.

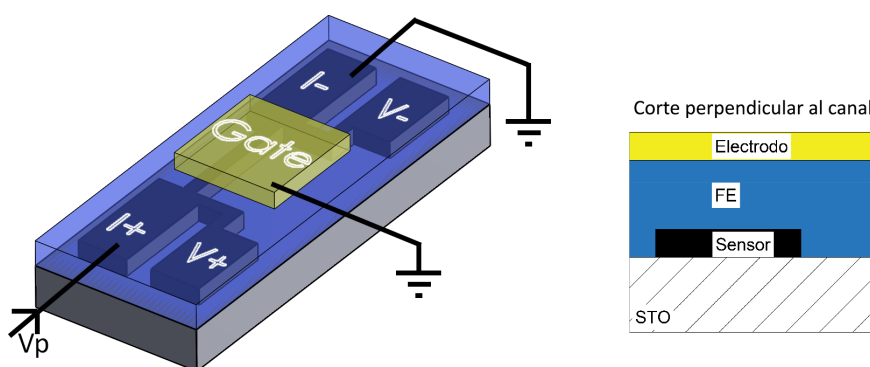


Figura 5.6: (izquierda): Esquema conceptual del memristor planteado, (derecha): Corte lateral de la estructura de films en el canal

La conducción eléctrica ocurre a través del film sensor, mostrado en negro en la figura, el cual debe ser delgado con el fin de que los efectos de superficie dominen sobre los de volumen, de forma de maximizar la interacción con el film ferroeléctrico. Films de 5-15nm son razonables tanto en sensibilidad como en facilidad de fabricación mediante sputtering. Se fabrica en forma de canal con contactos para introducir corriente. La presencia de 4 contactos es para facilitar las mediciones de curvas IV sobre el canal de conducción eliminando problemas por resistencia de contacto.

Por encima se debe depositar el film ferroeléctrico, suficientemente grueso como para evitar pinholes en el canal de conducción y para que el comportamiento ferroeléctrico ocurra. Espesores de 30-60nm deberían ser suficientes.

Arriba del ferroeléctrico se coloca un pad metálico que se conecta a tierra. De esta manera si se coloca una tensión V_p a través del material sensor, aparece un campo eléctrico sobre el ferroeléctrico que varía a lo largo del canal de conducción debido a la resistividad del material sensor, como se muestra en la figura 5.7.

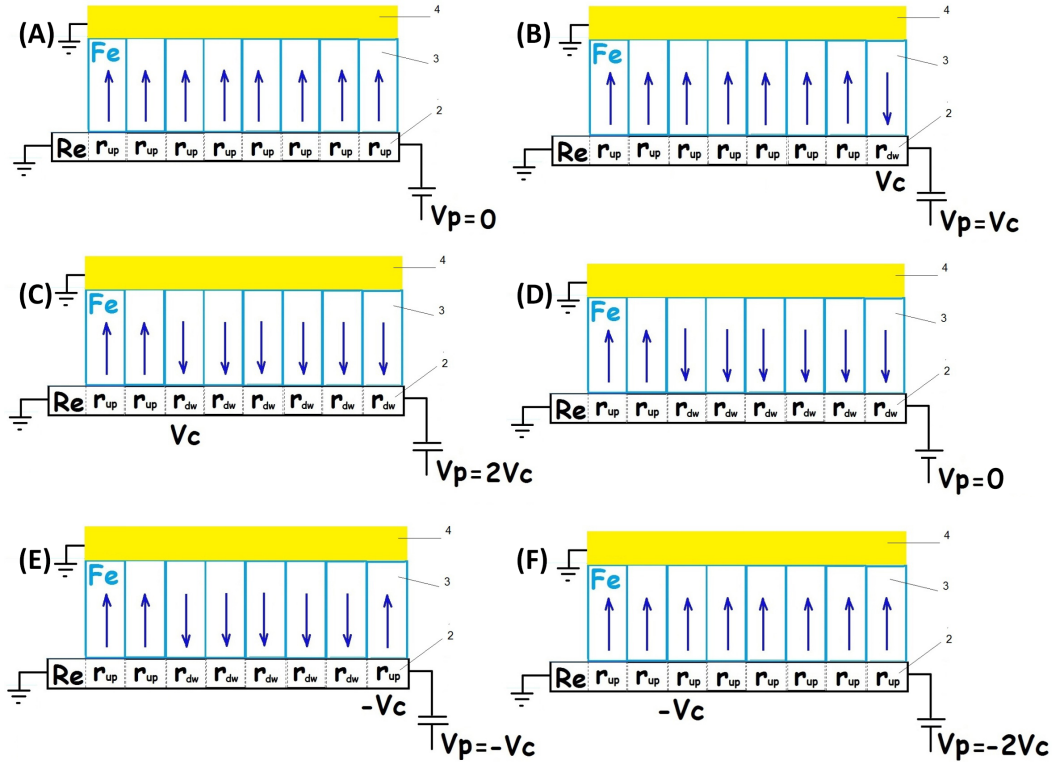


Figura 5.7: Esquema de estados de polarización del dispositivo a medida que se varía V_p , produciendo una curva IV como la de la figura 5.8.

La polarización del ferroeléctrico se invertirá donde la tensión aplicada sea mayor a la necesaria para invertirla, V_c , alterando a su vez la resistividad del film sensor localmente (B).

Al aumentar la tensión aplicada sobre el canal aumenta la cantidad de dominios ferroeléctricos polarizados en una dirección (C), manteniéndose polarizados aún al remover la tensión del canal (D), con lo que la resistividad global habrá cambiado. Si a continuación se aplica una tensión V_p negativa, una vez alcanzado $-V_c$ el dispositivo comenzará a invertirse (E). Si la tensión es suficientemente negativa se invertirá la polarización de los dominios (F) retornando al dispositivo a su estado inicial una vez se remueva la excitación (A). El resultado final es que se produce una curva IV como la de la figura 5.8.

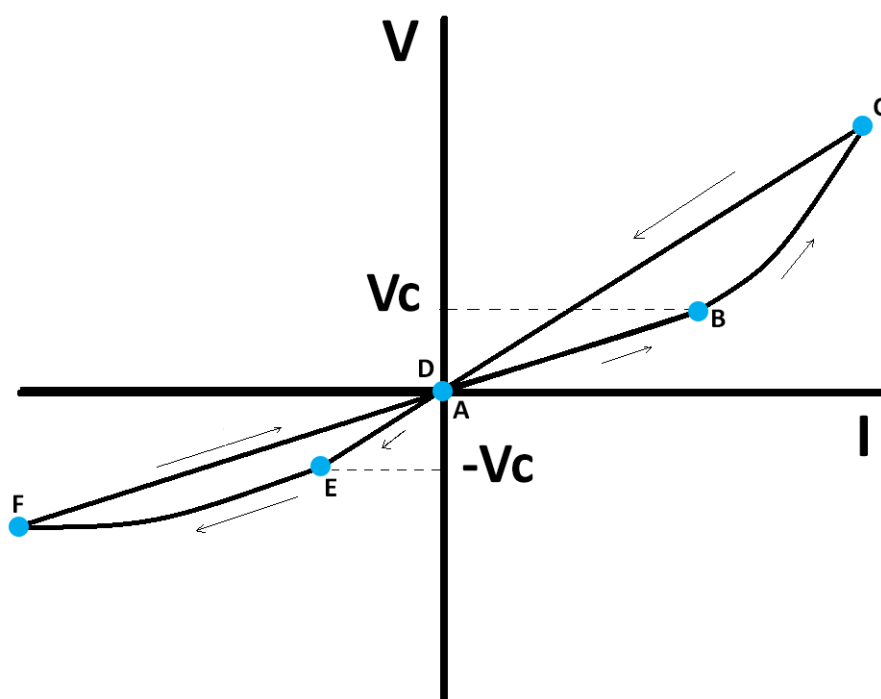


Figura 5.8: Curva IV de un dispositivo como el planteado, es similar a [5.2](#).

Esta tecnología para fabricar memristores es una creación original del Dr. Martin Sirena y el Lic. Lucas Neñer. Se presentó en CONICET para ser presentado ante el Instituto Nacional de la Propiedad Intelectual bajo el título "PROCESO PARA LA FABRICACION DE SISTEMAS MULTIFERROICOS COMPUESTOS, DESARROLLO DE NANODISPOSITIVOS MEMRESISTIVOS Y DISPOSITIVO ELECTRONICO OBTENIDO." durante el transcurso de 2016, con el fin de resguardar la propiedad intelectual de dicha tecnología. La patente presentada se puede ver en [A](#).

5.2. Desarrollo de dispositivos memristivos

5.2.1. Proceso de fabricación

A la hora de fabricar el dispositivo memristivo se hizo de manera algo diferente a como se muestra en el esquema conceptual de [5.6](#). Se fabricaron dos variantes, las cuales difieren en el contacto del 'Gate' con el ferroeléctrico. Se muestran en la figura [5.9](#).

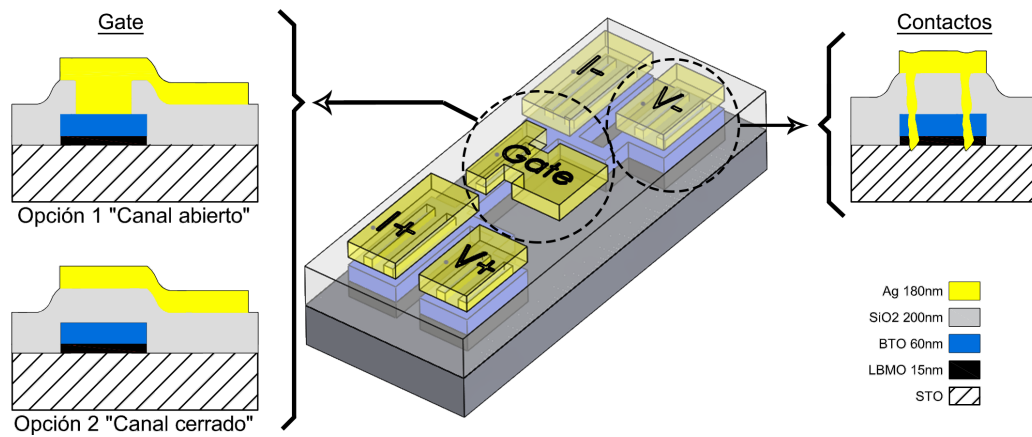


Figura 5.9: Esquema de las dos variantes de memristores que se fabricaron, con el ferroeléctrico directamente en contacto con el 'Gate' o separado por SiO₂. La zona activa en el canal mide $100\mu\text{m} \times 900\mu\text{m}$.

Las razones para ciertas decisiones de diseño son varias y se enumerarán a continuación.

Una diferencia importante respecto al diagrama conceptual es que en esta versión el film de BTO también está fabricado con la forma del canal. Esto se debe a que conformar el LBMO implica realizar el depósito de este film, romper vacío, realizar una litografía, un comido iónico, luego retirar la fotoresina y depositar el film de BTO. Este proceso genera defectos en la interfaz entre los dos materiales además de introducir contaminación. La calidad de la interfaz LBMO/BTO es fundamental para el correcto funcionamiento del dispositivo, con lo que se prefirió depositar ambos films en el mismo proceso de crecimiento uno después del otro, sin retirar el dispositivo de la máquina de sputtering. Luego se realiza el comido iónico a ambos films a la vez.

Esta decisión de diseño causa que si se colocara el 'Gate' metálico directamente sobre los films quede cortocircuitado con el LBMO por los bordes. Para evitar esto se colocó un film de SiO₂ para aislar los bordes del canal. Se armaron dos variantes. En una se abrió el SiO₂ sobre el canal mediante un proceso de Lift-Off mientras que en la otra no se abrió, resultando en un dispositivo más sencillo de fabricar.

También se agregaron pads metálicos sobre los contactos de corriente y de tensión, para que queden en contacto con el film de LBMO se realizó un rayado de los films con una punta de diamante antes de depositar el film metálico, con lo que al depositar la plata ésta se mete en el rayado y toca el film inferior.

Se muestra en la figura 5.10 el proceso de fabricación del memristor paso a paso.

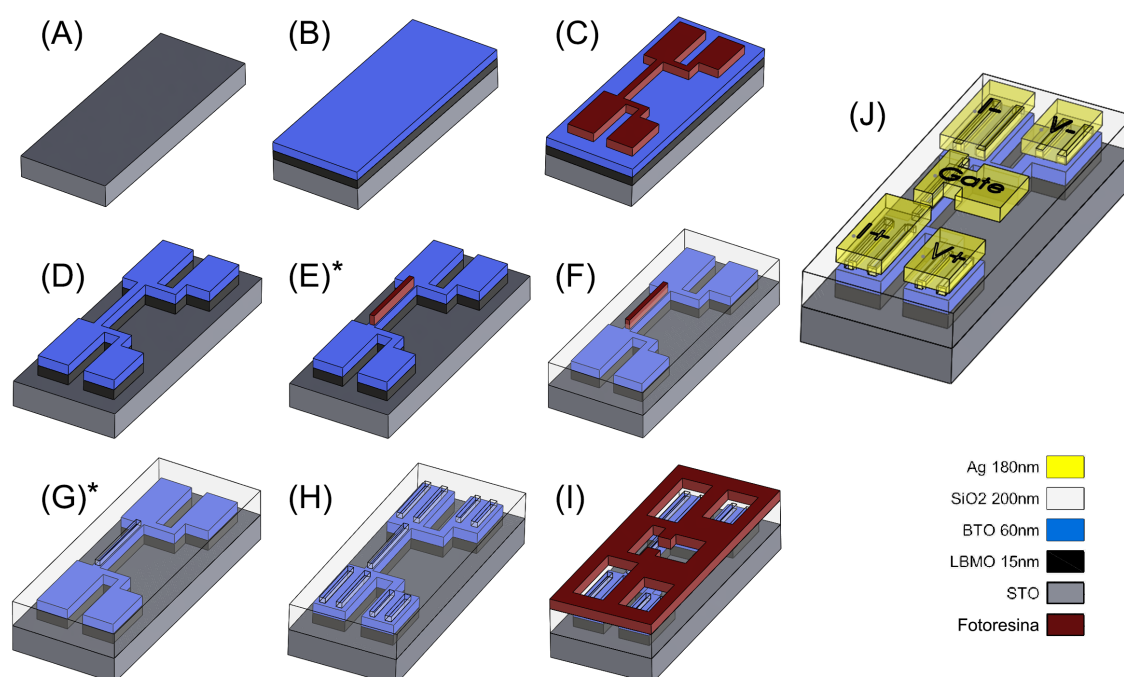


Figura 5.10: Proceso de fabricación paso a paso del memristor. Los pasos marcados con * son solo necesarios para realizar la versión de canal abierto.

El proceso comienza con un sustrato de STO (A) sobre el que se depositan las capas de LBMO de 15nm y de BTO de 60nm (B) por sputtering en las condiciones de depósito descritas en 2.1.1.

A continuación se aplica una máscara de fotoresina con la forma del canal con los contactos (C) y se realiza un comido iónico hasta alcanzar el sustrato (D).

Si se desea fabricar la versión de canal abierto del dispositivo, ahora se coloca fotoresina sobre el canal (E). Luego se deposita 200nm de SiO_2 sobre el dispositivo (F), aislando las capas inferiores. Este depósito se realiza a temperatura ambiente y no daña la fotoresina del canal. Luego se coloca en acetona, agitando suavemente. La fotoresina del canal se disuelve y el canal queda abierto, exponiendo el BTO (G).

Se realizan 'rayas' con una punta de diamante en los pads para poder acceder eléctricamente al film de LBMO debajo del BTO y del SiO_2 (H). Finalmente se coloca la fotoresina contraria a los pads metálicos (I) y se deposita 200nm de plata por Sputtering. Se coloca el dispositivo en acetona y por lift-off se irá la plata que estaba sobre la resina quedando el dispositivo completo (J).

Se muestra en la figura 5.11 una fotografía del dispositivo de canal abierto terminado junto con una imagen topográfica tomada por perfilometría óptica de la zona del canal.

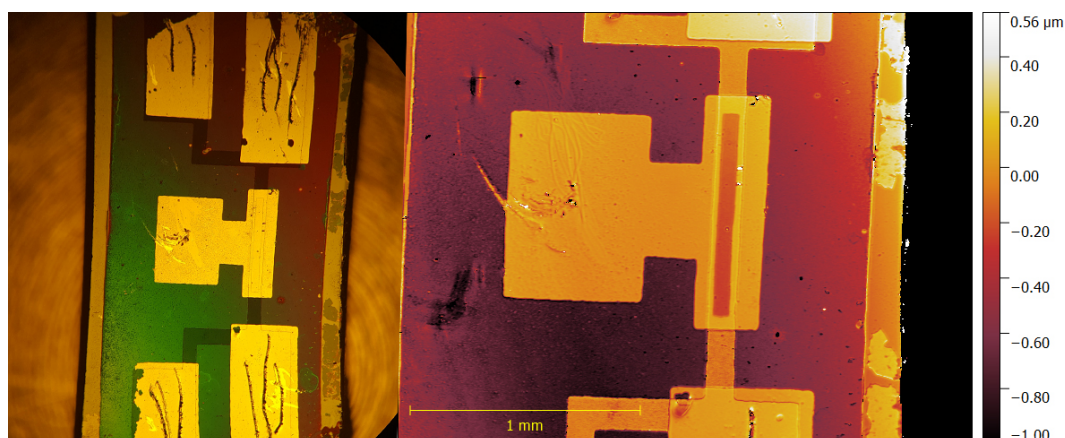


Figura 5.11: (izquierda): Foto del memristor con el canal abierto (derecha): Imagen topográfica del mismo dispositivo tomada por perfilometría óptica.

5.2.2. Mediciones de resistividad variando la polarización

Para comprobar el efecto de la polarización ferroeléctrica del BTO sobre el film de LBMO se conectaron ambos dispositivos, el de canal abierto y el de canal cerrado, en un setup experimental como el de la figura 5.12, aplicando una tensión variable en el Gate con una fuente de AC triangular mientras se midió la resistividad del dispositivo.

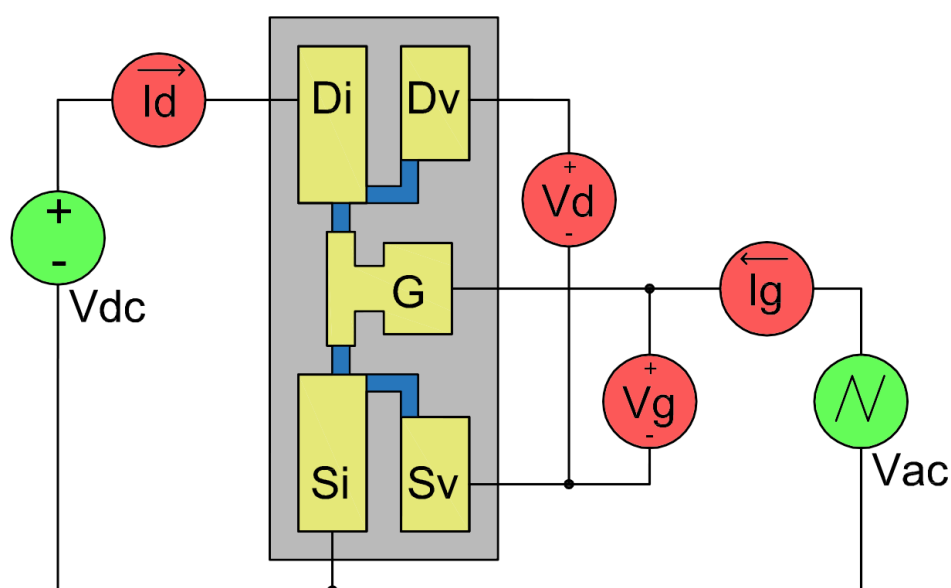


Figura 5.12: Setup experimental para medir resistividad del canal sensor mientras se aplica una tensión de polarización sobre el film ferroeléctrico. En rojo se muestran los multímetros y en verde las fuentes.

Para esto se inyectó corriente con una fuente de tensión V_{dc} , midiendo la caída sobre el canal con el voltímetro V_d y la corriente con el amperímetro I_d , utilizando los cuatro terminales para realizar mediciones en cuatro puntas. En simultáneo se monitoreó la tensión sobre el ferroeléctrico con el multímetro V_g , y para asegurarse que el mismo no se dañe durante las mediciones, se colocó el amperímetro I_g .

La notación G-D-S es tomada de Gate-Drain-Source de un MOSFET. A pesar de que el principio físico de ambos dispositivos es diferente, las técnicas de caracterización son similares y se utilizó la misma notación, mas allá de los pines separados de tensión(v) y corriente(i) para realizar las mediciones en cuatro puntas.

El cableado al dispositivo se realizó de manera similar al del film de LBMO solo de 3.17. En esta ocasión se utilizó un PCB de islas como soporte mecánico y para aliviar tensiones mecánicas de los cables. Se muestra en la figura 5.13.

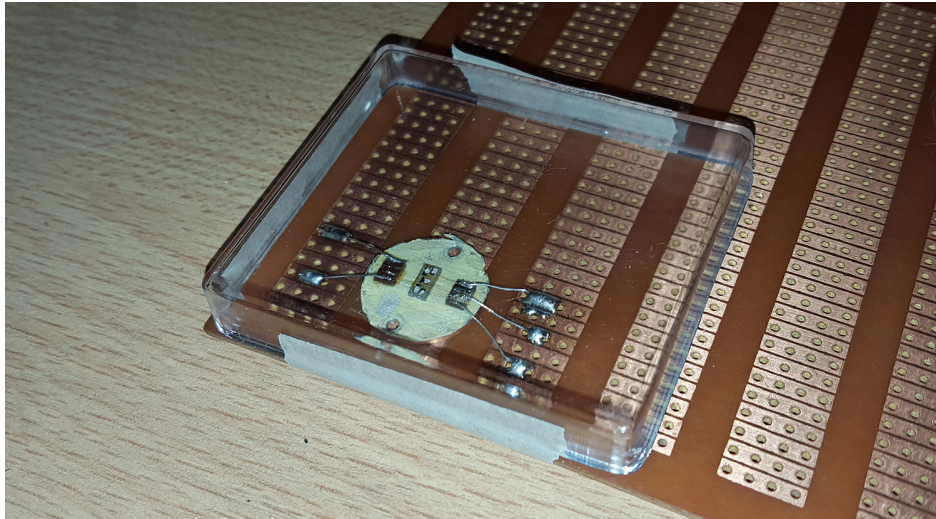


Figura 5.13: Imagen del conexionado eléctrico de los dispositivos memristivos.

Mediciones variando amplitud de excitación

Se configuró la fuente Vac en 20 segundos de período y se realizaron múltiples mediciones de resistencia del canal, para distintas amplitudes de Vac. Cada medición consistió en varios ciclos de la fuente de AC, con lo que se puede verificar la repetibilidad de los cambios en la resistencia tras múltiples ciclos. Se muestran las mediciones en la figura 5.14.

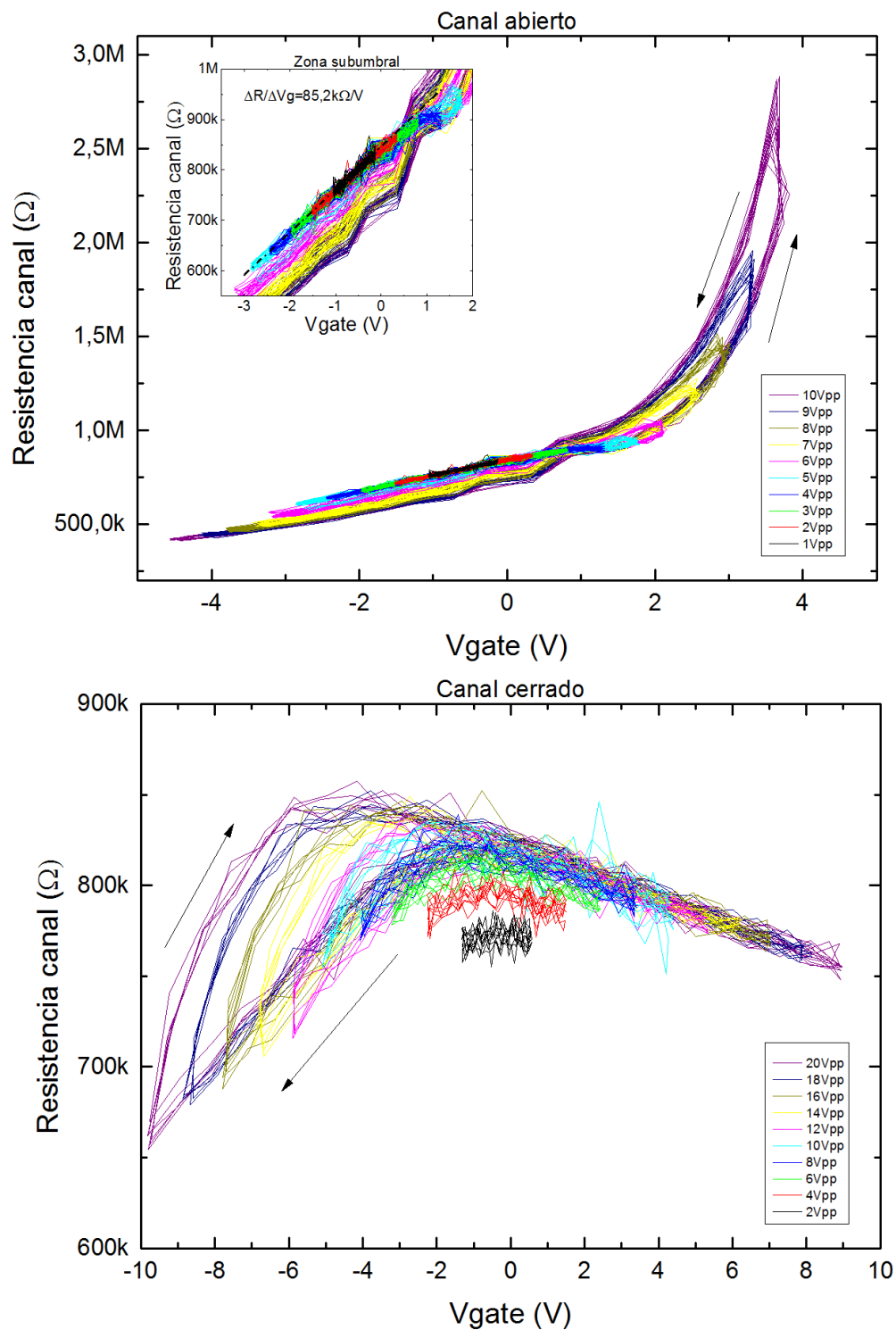


Figura 5.14: Mediciones de resistencia del canal como función de la tensión de excitación de gate, para los dispositivos de canal abierto y cerrado.

Se ve claramente que el comportamiento de ambos dispositivos es muy diferente. Además se ve que en ambos casos hay histéresis, la resistencia depende de la historia previa, además de presentar respuestas fuertemente asimétricas.

Por otro lado, el dispositivo con el canal abierto presenta un cambio mucho más fuerte en la resistencia que el cerrado, alcanzando cambios de alrededor de 5 veces en

la resistividad entre polarizar el gate con $+5V$ y con $-5V$.

En el inset del panel superior se ve un zoom en la zona cerca del cero, donde se puede apreciar el cambio con tensiones de gate bajas. Se ve que para menos de $5V_{pp}$, ($\pm 2,5V$) el comportamiento es casi lineal. Cambia a una respuesta mucho mas fuerte para tensiones superiores. Además la histéresis parece incrementarse a partir de este valor. Es muy posible que esta tensión ($2.5V$) resulte estar relacionada con el campo coercitivo del ferroeléctrico, campo tal que provoca inversión de los dominios ferroelectricos del BTO. Esta misma tensión aparece como umbral negativo en el dispositivo con canal cerrado. Para tensiones más negativas que este umbral empiezan a aparecer fenómenos con histéresis.

La fuerte diferencia de comportamiento entre ambos dispositivos puede deberse a varios fenómenos más complejos que la interacción LBMO/BTO. Es posible que se produzcan efectos de acumulación de cargas en el SiO_2 y movimientos de vacancias y cargas en la interfaz SiO_2/BTO . En este sentido el comportamiento del dispositivo de canal abierto es mas 'simple' y mas fácil de asociar el cambio de conductividad a la interacción LBMO/BTO al poseer una interfaz menos.

Aún en el dispositivo abierto puede haber otros fenómenos en juego. En las interfaces del film de LBMO también se pueden formar defectos que pueden participar en la conducción eléctrica, aunque en menor medida que en el cerrado.

Por otro lado, la presencia de histéresis en las mediciones de ambos dispositivos y el cambio de régimen para una tensión coercitiva es una fuerte indicación de la presencia de una interacción entre la ferroelectricidad del BTO y el transporte eléctrico del LBMO.

La gran variación de la resistencia y la presencia de histéresis en las mediciones son resultados muy prometedores en la futura utilización de esta tecnología para fabricar memristores y otros dispositivos.

Mediciones variando la frecuencia de excitación

A continuación se realizaron mediciones variando la frecuencia de la fuente Vac, dejando fija la amplitud de la misma. De estas mediciones se puede obtener información acerca de la estabilidad temporal del cambio de resistencia del canal por el campo eléctrico aplicado. En la figura 5.15 se muestran estas mediciones para los dispositivos de canal abierto y cerrado.

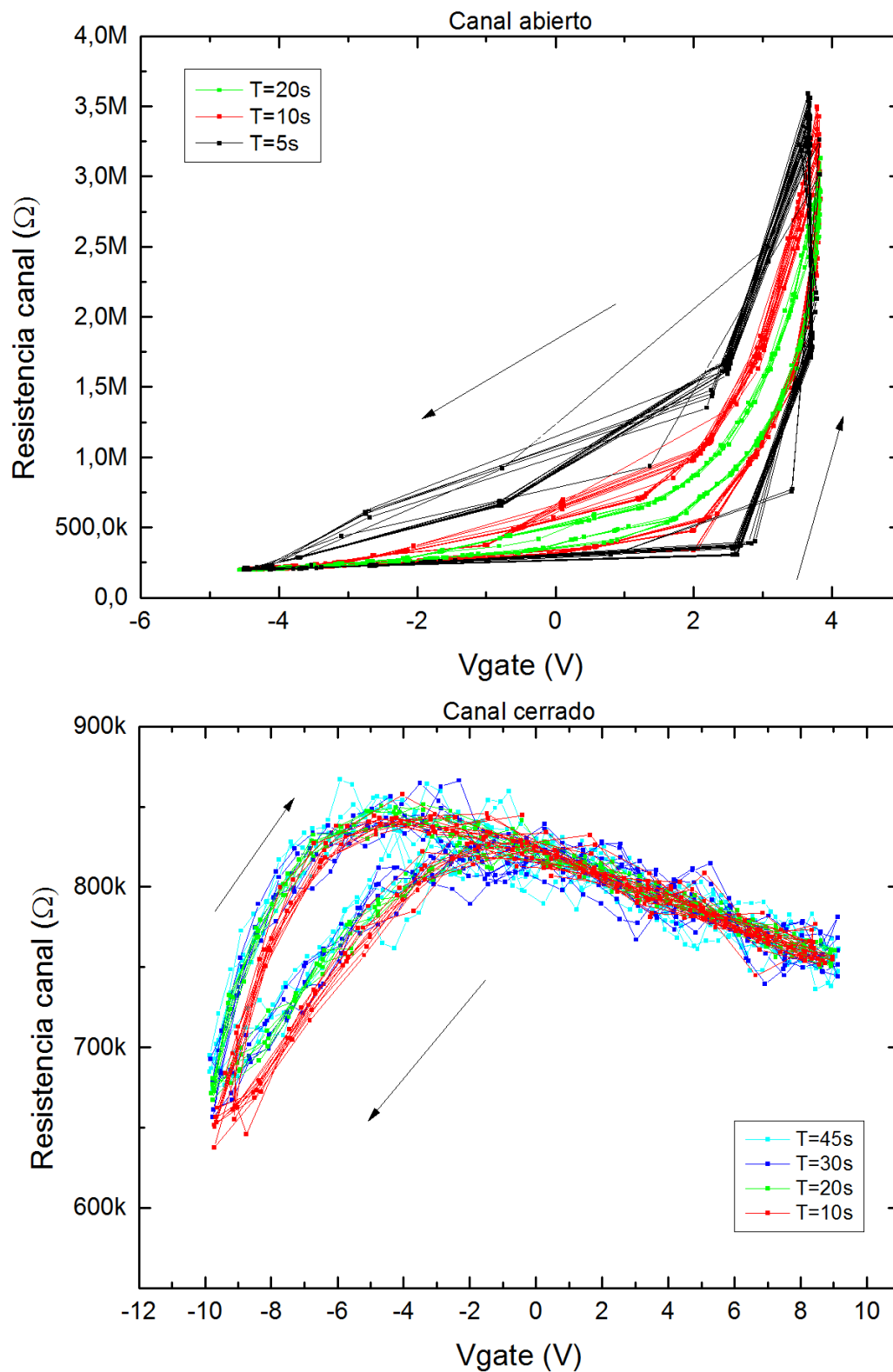


Figura 5.15: Mediciones de resistencia del canal de los dispositivos vs tensión de gate para distintas frecuencias de excitación.

De las mediciones queda claro que la respuesta de ambos dispositivos frente al cambio de frecuencia es distinta. En caso del dispositivo de canal abierto los ciclos parecen cerrarse al bajar la frecuencia de la excitación del gate. Esto indica que la

componente con histéresis de la interacción se 'borra' al menos parcialmente luego de algunos segundos en este dispositivo. Este fenómeno no es extraño y fue observado previamente en dispositivos similares fabricados por colegas en Thales, Francia.

Por otro lado, en el dispositivo con el canal cerrado por SiO_2 la apertura de los ciclos parece casi no depender de la frecuencia. A pesar de ser más compleja la interpretación de la interacción, la misma no se 'borra' como en el otro dispositivo.

Es posible que para que se borre la histéresis sea importante el contacto eléctrico del contacto del gate con el film de BTO. Aunque el mismo es completamente aislante si se encuentra perfectamente crecido, mediciones de conductividad a través del material ferroeléctrico sobre el canal indican que éste posee una resistencia del orden de algunas decenas de megaohms. Este valor es difícil de mejorar con las técnicas de crecimiento utilizadas. Colocar un material aislante entre el gate y el material ferroeléctrico puede ser una buena idea para compensar problemas de crecimiento del material. Es necesario realizar varios dispositivos de prueba, en un futuro, intentando aislar las interacciones entre los distintos films y los fenómenos de interface.

Otra hipótesis para explicar la diferencia de comportamiento es una posible acumulación de cargas en el SiO_2 , la cual podría presentar histéresis con remanencia en el tiempo. Estas cargas acumuladas podrían provocar una alteración sobre los materiales del canal que cause las diferencias entre los dos dispositivos.

5.2.3. Mediciones en modo autopolarizado

Finalmente se realizaron las mediciones de los dispositivos en el modo que se pensaron originalmente, utilizándolos como memristores. Se midieron curvas IV sobre el canal con el gate conectado a tierra, como se muestra en la figura 5.16.

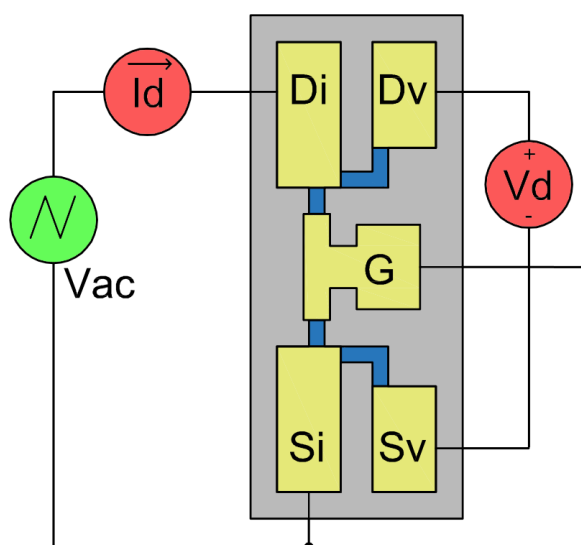


Figura 5.16: Modo de conexión en modo memristor, con el gate conectado a tierra permitiendo que la caída de tensión sobre el canal polarice el film ferroeléctrico.

De esta forma se registraron curvas IV de ambos dispositivos con un período de 20s en la fuente de AC para diferentes amplitudes. Las mediciones se muestran en la figura 5.17.

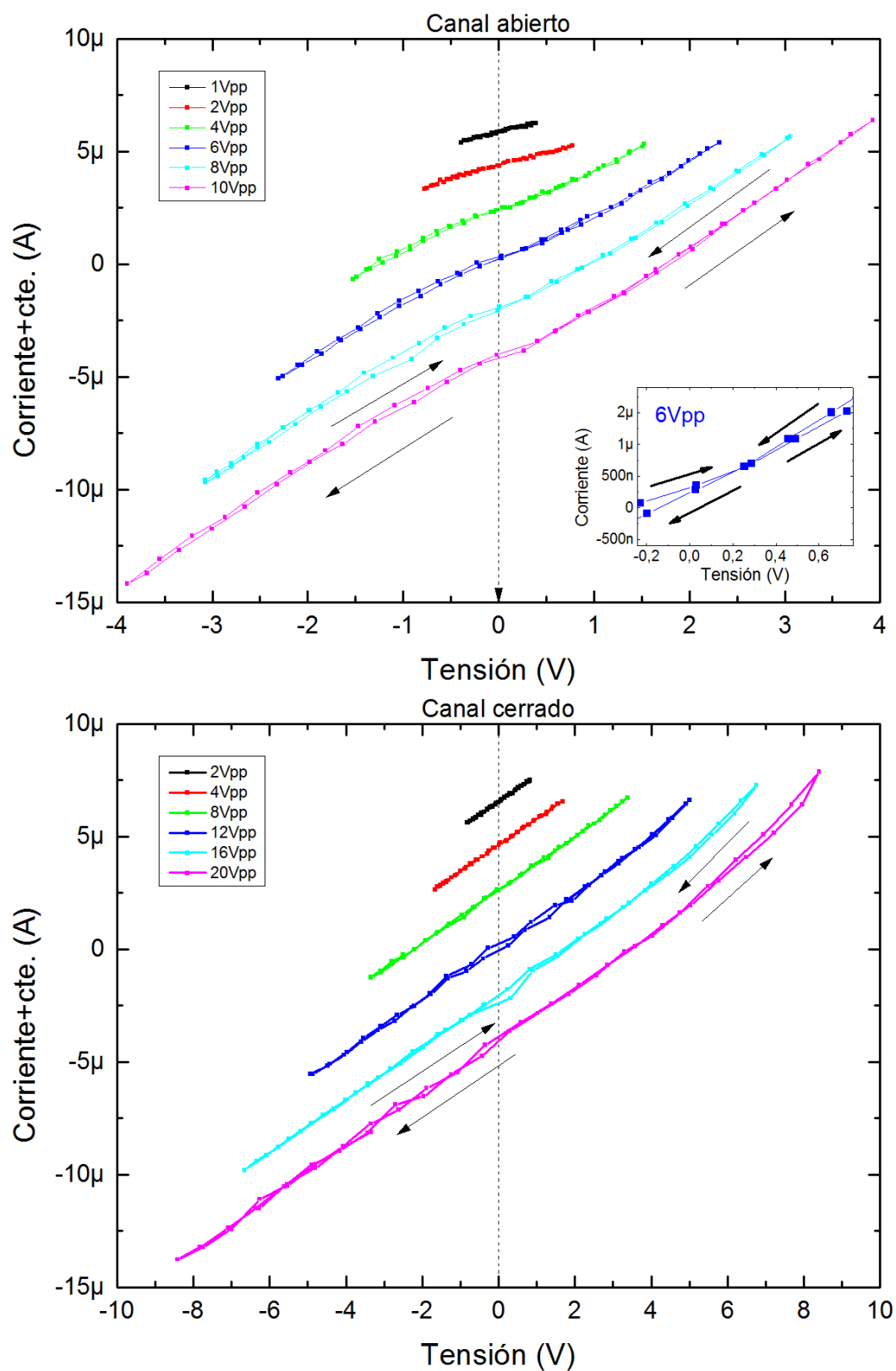


Figura 5.17: Curvas IV de los dispositivos memristivos, conectados en modo memristor.

Se ve que en el dispositivo con canal abierto la no linealidad es mucho más pronunciada que en el cerrado. Además se ve claramente una respuesta memristiva a partir entre 4 y 6Vpp, coincidiendo con la tensión coercitiva del ferroeléctrico medida varias veces antes. El efecto memristivo alcanza alrededor de 5 a 10 % de la resistividad total en los puntos de máxima diferencia entre la rama de subida y de bajada, coincidiendo muy bien con los resultados predichos por el mecanismo descrito en 5.1.

En el caso del dispositivo de canal cerrado es menos claro que se vea algún comportamiento memristivo. Empieza a vislumbrarse un efecto alrededor de los 16Vpp que no es concluyente. En el dispositivo abierto es mucho más clara la respuesta memristiva.

Sumado al efecto de histéresis con forma de 8 en las curvas IV en el dispositivo abierto, se puede observar que la pendiente de las curvas disminuye en ambas ramas cerca del cero (las curvas tienen forma de S). Es posible que esto se deba a una contribución paraeléctrica del BTO, la cual desaparecería al no aplicar tensión externa.

Para aprovechar este comportamiento memristivo y verificar si se puede almacenar información a largo plazo, habría que implementar un sistema de medición en el que se escriba aplicando alta tensión, positiva o negativa mayor que el campo coercitivo del ferroeléctrico, y luego se lea midiendo resistividad cerca del cero, con alta sensibilidad y posiblemente en AC, para no borrar los datos. Esto queda pendiente para un trabajo futuro.

También sería interesante variar la geometría y espesores del dispositivo para intentar maximizar la respuesta memristiva.

5.3. Conclusiones de los sistemas memristivos

Se diseñó un nuevo método para fabricar memristores, aprovechando la interacción entre un film ferroeléctrico, que posee propiedades de remanencia en la polarización eléctrica y un film sensor, cuya conductividad depende fuertemente de propiedades sensibles a ser alteradas, como su densidad de estados o tensiones en la red cristalina.

Combinando ambos y diseñando un dispositivo que permita que ambos interactúen de la manera adecuada, se pudo predecir la presencia de un comportamiento memristivo en las curvas IV del mismo. El dispositivo se presentó en la oficina de patentes para proteger la propiedad intelectual del desarrollo.

Se construyó el dispositivo utilizando técnicas de microfabricación y conformado. Se midió el efecto del material ferroeléctrico sobre el film sensor aplicando artificialmente un campo eléctrico externo en el dispositivo, mediante la aplicación de tensión en un electrodo metálico por encima del ferroeléctrico. Se observaron cambios de resistividad, con histéresis, de hasta un factor diez en el film sensor.

A continuación se conectó el dispositivo en modo 'autopolarizado', que es el modo en el que se concibió originalmente al realizar el diseño. Se midieron curvas IV y se

observó una respuesta típica de un memristor, una curva con forma de 8, con cambio de resistividad del orden del 5 - 10 %. El hecho de que funcione valida la idea constructiva, el proceso de fabricación y la patente.

Capítulo 6

Conclusiones generales

“Design is not just what it looks like and feels like. Design is how it works.”

— Steve Jobs

Se hizo una caracterización básica y aplicada de nuevos materiales con estructura de perovskita. Materiales que poseen propiedades útiles para la fabricación de nuevos dispositivos. Se desarrollaron y pusieron a punto técnicas nuevas de medición y de microfabricación, con las que se pudieron obtener parámetros críticos de películas delgadas de dichos materiales.

Se caracterizó la respuesta ferroeléctrica, piezoeléctrica y estructural de films de BTO de distintos espesores. Para esto se pusieron a punto varias técnicas como el método DWM o la microscopía de fuerza atómica piezoeléctrica. Se obtuvieron curvas desplazamiento-campo eléctrico, curvas de voltaje-piezo respuesta y mapas topográficos de piezorespuesta. También se pudo escribir y leer en la superficie del material por P-AFM. Se observó un crecimiento comprimido en el plano y extendido perpendicular al plano, sin presencia de islas ni estructuras de largo alcance con granos de 20nm de diámetro. El crecimiento presenta una rugosidad de alrededor de dos celdas unidad.

A continuación se estudió el LBMO en forma de film. Para varios espesores se realizó una caracterización de transporte eléctrico como función de la temperatura, así como mediciones de magnetización, de efecto Hall y magnetorresistencia encontrando correlaciones entre ellas. Al disminuir el espesor la percolación del film deja de ser completa por debajo de 10nm, con lo que aparece evidencia de desorden y defectos en el crecimiento en las mediciones de transporte. Para fabricar dispositivos es recomendable mantenerse por encima de este espesor para asegurarse una superficie completamente cubierta.

Se aplicaron modelos fenomenológicos que describen la conducción eléctrica y transiciones de fase en estos tipos de materiales, obteniendo parámetros de los mismos. Estos modelos también explican las correlaciones observadas.

La temperatura de transición T_{tr} disminuye al disminuir el espesor, perdiéndose la transición para films de 7.5nm. Además la misma se vuelve menos abrupta y aumenta la energía del pseudogap del estado semiconductor de alta temperatura. Extrapolando las mediciones se puede ver que T_{tr} tiende a 265K para espesores bulk y la energía del pseudogap Δ tiende a 72meV.

El aumento de desorden al disminuir el espesor también causa que la magnetoresistencia aumente, al ser ambos fenómenos que alteran los bordes de movilidad de los estados de conducción del modelo de Anderson, siempre y cuando el film esté completamente percolado. La presencia de zonas sin material en el film resulta contraproducente para la magnetoresistencia.

Cuando se mide la magnetización del film se ve una respuesta ferromagnética en la fase metálica, desapareciendo para altas temperaturas.

Se caracterizó un nuevo material en forma de película delgada, BFTO. Se hicieron mediciones de respuesta ferromagnética a baja temperatura encontrando una respuesta puramente paramagnética, sin ferromagnetismo. También se realizaron mediciones de Sawyer-Tower y DWM a temperatura ambiente donde no se detectó señal ferroeléctrica.

Se buscaron interacciones entre un film de BFTO y uno de LBMO creciendo una bicapa y realizando mediciones de magnetometría y de resistividad del LBMO como función de la temperatura. Se detectó que ambas mediciones presentaron un aumento de la temperatura de transición de fase metal-semiconductor del LBMO de alrededor de 25K. Dado que el BFTO no presentó respuesta magneto-eléctrica, es de suponer que la interacción se debe a tensiones en la estructura cristalina del LBMO provocado por el BFTO o una alteración de la estructura de bandas. El LBMO es conocido por presentar acople entre la deformación estructural y su respuesta magnética [28].

Se fabricaron bicapas de BFTO/LBMO y se utilizó microscopia C-AFM para obtener imágenes topográficas y de conductividad para distintos espesores de BFTO, que actúa de barrera aislante. Se asumió que la topografía presenta una distribución gaussiana de la superficie con un pico adicional correspondientes a las terrazas. La corriente túnel a través de la barrera presenta una distribución log-normal típica de sistemas donde la corriente se origina en el tuneleo de los portadores de carga. Se aplicó una variante del modelo de Simmons de conductividad a través de una barrera túnel para analizar los datos y obtener la longitud de atenuación $\lambda = (1,19 \pm 0,3)nm$ y la energía de la barrera $\phi = (0,52 \pm 0,09)eV$.

Se obtuvieron curvas IV a través de las bicapas para obtener otros parámetros del modelo, incluyendo el exponente de la tensión $\alpha_0 = 2,7 \pm 0,6$, que difiere de lo que predice Simmons.

A continuación se colocaron electrodos metálicos encima del aislante, para formar el electrodo superior de una juntura túnel. Se observó un aumento de la repetibilidad de las mediciones y disminución del ruido al aumentar el tamaño de los electrodos, debido

al efecto de promedio que provocan al distribuir la corriente sobre un área mayor.

Se ideó un nuevo método para fabricar memristores utilizando la interacción entre películas delgadas de un material sensor conductor y un ferroeléctrico. Se fabrica un canal de ambos materiales y se colocan contactos metálicos para que la caída de tensión sobre el material sensor polarice el ferroeléctrico.

Si la resistividad del film conductor varía con la polarización local del ferroeléctrico de la manera adecuada (con una interacción impar) se puede diseñar un dispositivo cuya curva IV sea idéntica a la de un memristor.

Se fabricaron estos dispositivos utilizando LBMO y BTO. Luego se realizaron mediciones de interacción donde se comprobó que la resistividad del sensor varía hasta un factor diez con el campo eléctrico externo aplicado al dispositivo. A continuación se midieron curvas IV y se detectó un comportamiento memristivo igual al predicho, con un 5 a 10 % de variación en la resistividad entre las ramas de subida y de bajada comprobando las predicciones de la teoría.

Apéndice A

Patente del memristor desarrollado

Patente aprobada por el CONICET para su presentación ante el Instituto Nacional de Propiedad Intelectual: PROCESO PARA LA FABRICACION DE SISTEMAS MULTIFERROICOS COMPUESTOS, DESARROLLO DE NANODISPOSITIVOS MEMRESISTIVOS Y DISPOSITIVO ELECTRONICO OBTENIDO.

A.1. Campo del invento

El presente invento está referido a un proceso para la fabricación de sistemas nanoestructurados de carácter multiferroico compuesto y su utilización para el desarrollo de sistemas memristivos o memristores (MEMRIS), siendo este nombre la contracción de las palabras MEMORIA y RESISTOR. El presente desarrollo involucra el depósito de películas delgadas ferromagnéticas y ferroeléctricas, así como la utilización de técnicas de litografía para la fabricación de un sistema cuya resistencia eléctrica dependa de las mediciones y los estados anteriores aplicados al dispositivo. Los MEMRIS tienen numerosas aplicaciones industriales, principalmente en la industria de la informática, con su posibilidad de almacenar y leer información de manera ultra rápida (desarrollo de memorias FRAM, por sus siglas en inglés ferroelectric random Access memories). Sin embargo, la posibilidad de mayor impacto sería su posible utilización para la fabricación de redes neuronales de estado sólido. Los MEMRIS con su capacidad de mantener la información sin potencia aplicada (dispositivo no volátil) y autoregular su estado, constituye el equivalente artificial de una sinapsis neuronal, presentando las mismas operaciones lógicas y capacidad de memoria. Las sinapsis son las conexiones entre las neuronas del cerebro. Esa conexión se hace más fuerte cuanto más veces es utilizada. Como las sinapsis, los MEMRIS aprenden de los impulsos anteriores, impulsos que provienen de circuitos electrónicos que conectan. Se demostró en Febrero del 2012, que MEMRIS pueden imitar las sinapsis más eficientemente que la tecnología tradicional CMOS y pueden ser el componente fundamental para la elaboración de

circuitos capaces de “aprender” y una nueva electrónica de arquitectura en paralelo, tipo neuro-mórfica. De manera adicional, su alta resistencia a grandes variaciones de temperatura y a vibraciones mecánicas, las hacen excelentes candidatas para su aplicación en sectores industriales de alta complejidad, como la industria aeroespacial por ejemplo.

A.2. Estado de la técnica y problemas a solucionar

Los MEMRIS son un elemento de circuito pasivo de dos terminales cuya resistencia depende de la corriente que haya circulado por el mismo anteriormente. Fue postulado matemáticamente por Leon Chua en 1971, como el cuarto elemento de circuito fundamental, siendo los 3 primeros las resistencias, los capacitores y los inductores [ver Chua Leon O., MEMRISTOR The missing circuit element, IEEE Transactions on circuit theory, Vol CT-18, Pag. 507, 1971]. La implementación a nivel laboratorio de un sistema memristivo de estado sólido tardó cerca de 40 años, científicos de HP desarrollaron el primer memristor basado en el movimiento de iones de oxígeno en films de $\text{TiO}_2\text{-x}$ [ver Patente “Electrically actuated switch”, Hewlett Packard Company, Appl. No.: 11/542986, Estados Unidos, (2006)]. El comportamiento de este dispositivo es extremadamente prometedor dando velocidades de acceso del orden del nanosegundo y tamaños reducido. Sin embargo, su funcionamiento está basado en la creación de un estado inestable desbalanceado de cargas iónicas en el sistema (vacancias de oxígeno), el sistema funciona por un tiempo como un “capacitor químico” hasta que su utilización repetida terminara por balancear las cargas. Hasta la fecha no han logrado un dispositivo comercialmente viable. El desarrollo en las últimas décadas de las técnicas de litografía ha hecho posible la fabricación de nanoestructuras de manera simple y confiable dando lugar a numerosos avances en el área de la nanotecnología. Desde el 2008 han surgido a nivel laboratorio diferentes sistemas de carácter memristivos, tales como nanotubos de carbón y sistemas espintrónicos, propuestos inicialmente por científicos de Seagate Technology [ver Wang, X.; Chen, Y.; Xi, H.; Dimitrov, D., “Spintronic Memristor through Spin Torque Induced Magnetization Motion”, IEEE Electron Device Letters 30 (3), 294–297, (2009)] estos sistemas están basados en la interacción del espín de los electrones y en general requieren una alta densidad de corriente y su elaboración es muy compleja. Existen también memristores basados en materiales ferroeléctricos ultradelgados crecidos entre dos electrodos metálicos, estos dispositivos permiten variar la resistencia del sistema en dos órdenes de magnitud entre los estados ONN y OFF y están basados en el paso de los portadores de carga por efecto túnel a través de la barrera ferroeléctrica (tunneling electro resistance en ingles) [ver Chanthbouala, A.; et al., “A ferroelectric memristor”, Nature Materials 11 (10), 860–864, (2012)]. Sin embargo el crecimiento y control de capas ultradelgadas de estos materiales resulta difícil,

en particular el conseguir los pequeños espesores necesarios para el efecto túnel, sin la presencia de huecos (pinholes) en la barrera que terminan produciendo un cortocircuito entre los electrodos.

A.3. Síntesis del invento

Uno de los objetivos del presente invento es la fabricación de un sistema memristivo compuesto esencialmente de una capa sensora, típicamente un material ferromagnético o superconductor sensible a la polarización eléctrica y una capa ferroeléctrica crecida sobre la primera. Las técnicas de microfabricación involucradas son extremadamente simples y los espesores de la capas son lo suficientemente importantes como para eliminar los problemas que presentan los dispositivos mencionados anteriormente, facilitando y simplificando el proceso de fabricación. En lo principal, el presente invento proporciona un método o proceso de fabricación mediante el depósito por medios físicos (como la técnica de pulverización catódica (sputtering) o deposición pulsada por laser (PLD)) o químicos de una hetero-estructura formada por dos capas. Una primera capa de un material cuya resistencia (R) cambie de manera no par frente a la presencia de la polarización eléctrica del ferroeléctrico (P), es decir que $R(P) \neq R(-P)$. Estos sistemas pueden ser, aunque no están limitados a materiales superconductores y los óxidos ferromagnéticos. El espesor de la capa sensor se encuentra típicamente entre los 5 nm y 10 nm, de manera de maximizar la influencia de las cargas y el campo eléctrico generado por el material ferroeléctrico. Las dimensiones del micro-canal están determinadas por la necesidad de producir a lo largo de mismo la caída de tensión necesaria para manipular la polarización del material ferroeléctrico, típicamente entre 5 y 10V. Posteriormente, mediante litografía óptica y la utilización de un comido iónico o químico de la capa depositada se forman el micro canal y los conectores que permiten la medición de la resistencia de la capa depositada a cuatro puntas (circuito mesa). En una segunda etapa se crece sobre el circuito una capa de un material ferroeléctrico (FE) con la la polarización eléctrica en la dirección perpendicular a la superficie de la muestra, tales como BaTiO₃, BiFeO₃, etc. Típicamente, el espesor de esta capa es de 30 nm a 60 nm. Finalmente se deposita una capa metálica de oro o plata que sirve como electrodo superior de la estructura y mediante litografía óptica y un proceso de comido se confina el electrodo de manera de limitar su área a la zona de trabajo sobre el circuito mesa inferior. Esto permite reducir la probabilidad de la existencia de huecos en el dispositivo reduciendo la necesidad de crecer capas extremadamente gruesas del material ferroeléctrico. El aspecto fundamental de la invención se refiere a la fabricación de este sistema como dispositivo memristivo para su utilización en distintas aplicaciones tecnológicas. Para ello se realiza la conexión del circuito mesa a una fuente de corriente y el estado o resistencia del sensor se puede acceder por dos caminos que permiten

medir la caída de tensión en el mismo. Posteriormente se conecta uno de los terminales de corriente, junto con el electrodo superior metálico, a tierra. Al circular la corriente en el micro-canal se produce una caída de tensión respecto a la tierra (electrodo superior). A medida que se incrementa la corriente la tensión de polarización (V_p) supera la tensión necesaria para invertir los dominios ferroeléctricos ($V_c = E_c / d$, donde E_c es el campo coercitivo eléctrico necesario para invertir la orientación de la polarización del material FE y d es el espesor del mismo). A medida que se incrementa la corriente, aumenta el número de dominios FE que se invierten, modificando la resistencia del sensor. Al disminuir la corriente en el canal la configuración en la capa ferroeléctrica se preserva, manteniendo el valor de resistencia en el circuito mesa a corriente nula. Al invertir la corriente en el mismo y superar nuevamente la tensión necesaria para revertir los dominios FE en la dirección opuesta, el valor de la resistencia del sensor se revierte.

A.4. Figuras

Estas y otras características y detalles del objeto de este invento y la forma en que puede ser desarrollado y puesto en práctica pueden ser comprendidos mejor a través de la siguiente descripción detallada de un ejemplo de realización ilustrado en los dibujos adjuntos, a título ilustrativo y en modo alguno limitativo, sin perjuicio de otras variantes, modificaciones, adaptaciones y/o agregados que puedan introducirse eventualmente sin alterar la naturaleza ni apartarse del espíritu del invento. En los dibujos:

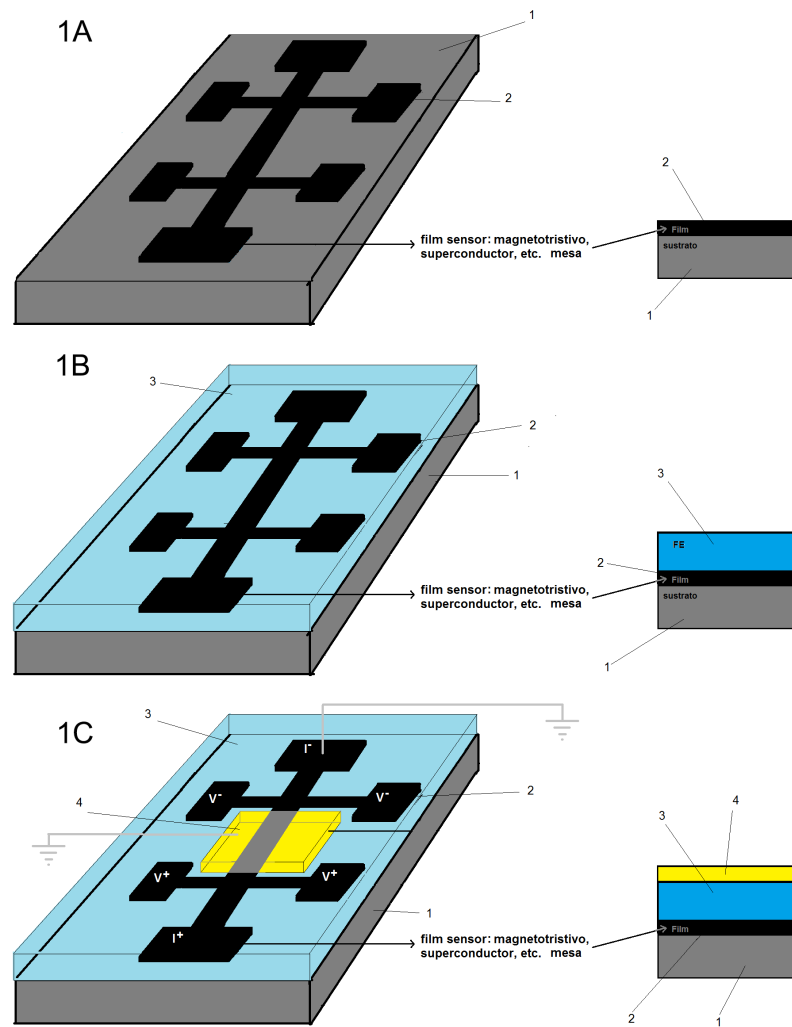


Figura A.1: Esquema del proceso de fabricación del dispositivo mostrando los pasos sucesivos. (1A) la conformación del circuito mesa formado por la capa sensor, luego de ser crecida sobre un sustrato y haberse realizado el proceso de litografía. (1B) Depósito del material ferroeléctrico (FE) sobre el circuito mesa. (1C) Depósito y confinamiento del electrodo metálico superior.

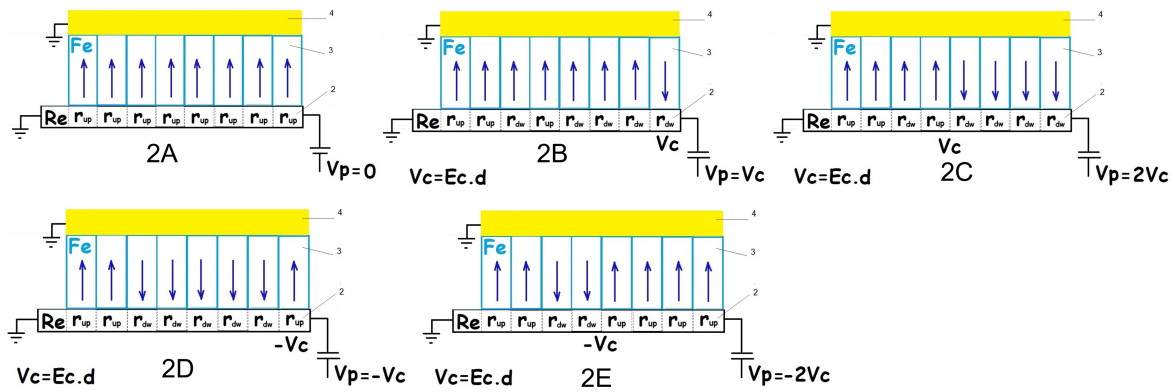


Figura A.2: Esquemas del funcionamiento del dispositivo. (2A) Estado inicial (demostrativo) del mismo sin tensión aplicada. (2B) Inicio del proceso de reordenamiento de los dominios ferroeléctricos al superar la tensión de inversión de los mismos, V_c . (2C) Esquema de evolución del proceso de inversión de los dominios ferroeléctricos al incrementar la corriente en el dispositivo. (2D) Esquema del proceso de reversión de los dominios ferroeléctricos para tensiones negativas, revirtiendo el proceso producido anteriormente. (2E). Esquema de la reversión en la orientación de los dominios ferroeléctricos al seguir incrementando la corriente en el sentido inverso.

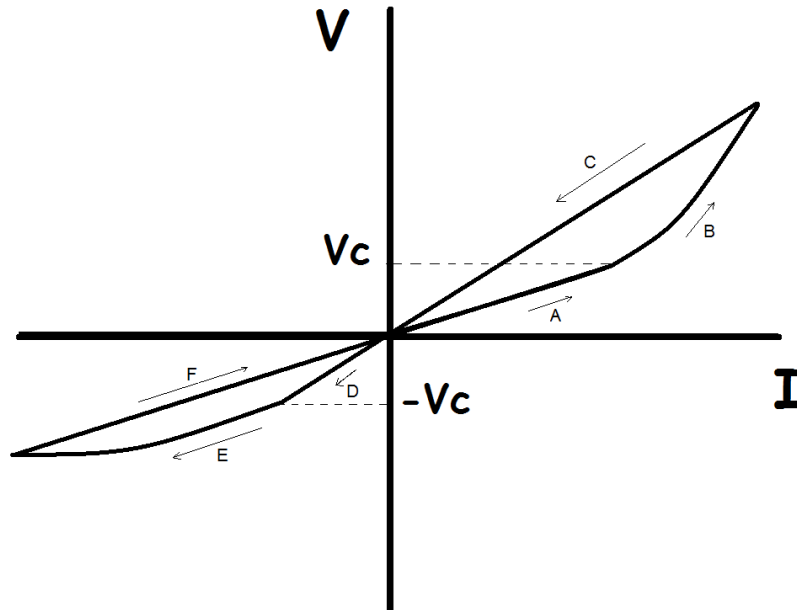


Figura A.3: Esquema demostrativo de la respuesta tensión-corriente del dispositivo. Zona A, la tensión de polarización es inferior a la tensión requerida para invertir la orientación de los dominios ferroeléctricos (V_c). Zona B, se incrementa la corriente y la tensión de polarización supera V_c y comienza el proceso de inversión de los dominios ferroeléctricos (FE). Zona C y D: Se reduce y se invierte la corriente en el dispositivo y la tensión de polarización, hasta alcanzar la tensión necesaria para reorientar los dominios FE ($-V_c$). Zona E: Se incrementa la corriente circulando en el sentido inverso, incrementando la reversión de los dominios FE. Zona F: Se reduce la corriente, reduciendo la tensión de polarización.

A.5. Forma preferida de realización del invento

La primera fase del proceso comprende fabricar un sistema básico de bicapas, con el agregado de un electrodo superior metálico como el esquematizado en la figura 1. Consta de una bicapa 2-3 que se deposita sobre un sustrato cristalino 1, formada por una capa 2, sensible a la polarización eléctrica del ferroeléctrico (FE) 3. Para fabricar la bicapa 2-3, sobre un sustrato mono-cristalino (SrTiO_3 , MgO o safiro, etc.) 1 se deposita por medios físicos, como sputtering, deposición por pulsos de láser o métodos químicos, una capa 2 de un óxido ferromagnético o material superconductor de alta temperatura crítica como $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ o metálico como Nb con espesores típicos entre 5 y 10 nm. Esta capa 2 compone el electrodo inferior del memristor (MEMRIS) y es la capa sensible a la polarización del material ferroeléctrico 3. Posteriormente se realiza mediante técnicas tradicionales de litografía la delimitación del circuito mesa con la forma detallada en la figura 1A. A continuación se deposita por métodos físicos o químicos la capa ferroeléctrica 3, típicamente de 30 a 60 nm, sobre el circuito mesa, cubriéndolo totalmente. La capa FE 3, realiza un revestimiento aislante del circuito, al mismo tiempo que provee la polarización eléctrica necesaria para modificar la resistencia del circuito mesa 2. Finalmente se deposita por evaporación o métodos físicos una capa de metálica 4, que puede ser de oro o plata, con un espesor típico de 30 a 50nm. Mediante técnicas tradicionales de litografía óptica se delimita el área del capa superior 4 para conformar el electrodo superior. Esto puede realizarse mediante técnicas de liff-off y deposito del material o mediante el depósito de material y la posterior remoción por comido iónico o químico. Finalmente se realizan los contactos eléctricos en el dispositivo, conectando los terminales de la fuente de corriente y de tensión (en caso de ser necesario acceder al estado del dispositivo) como se indica en la figura 1C. Para poder acceder al circuito mesa 2 una vez recubierto por la capa FE 3, se utiliza un elemento punzante como un lápiz con punta de diamante para erosionar la superficie del terminal y poder realizar el contacto eléctrico utilizando pintura de plata. De manera adicional se puede realizar un depósito de oro o plata una vez realizado la abrasión para mejorar el contacto eléctrico. De esta manera se coloca uno de los terminales I+ de la fuente de corriente (no se indica en la figura) en el pad correspondiente al contacto eléctrico (I+) (Figura 1C) y el otro terminal en el contacto de pintura de plata conectado con el terminal correspondiente a I-. La corriente circula entonces a lo largo del canal del circuito mesa, produciendo una caída de tensión que puede ser medida mediante los contactos V+ y V- indicados en la figura 1C. Si se conectan el electrodo superior 4 y el pad correspondiente a I- a tierra, el dispositivo presenta un comportamiento memristivo. La corriente circulando en el micro-canal produce una caída de potencial a lo largo del mismo que al superar la tensión necesaria para invertir los dominios FE (V_c) en la capa 3 modifica la resistencia del circuito mesa (Figura 2). El estado resistivo

del dispositivo es no volátil ya que guarda su configuración sin necesidad de tener una potencia aplicada (como es necesario para las memorias de alta velocidad basadas en la tecnología actual). La respuesta Tension-Corriente (curva $V(I)$) (Figura 3) muestra el comportamiento típico memristivo del dispositivo. El mismo sufre una variación de la resistencia con la corriente aplicada y el cambio producido es no-volatil y reversible. Las curvas $V(I)$ presentan como características un comportamiento con histéresis, presentando siempre un cruce por cero. Este tipo de dispositivos se adapta muy bien para ser fabricados en chips para su utilización en redes neuronales de estado sólido y desarrollo de memorias no volátiles.

El proceso tradicional de litografía se describe de manera esquemática a continuación a título complementario. El proceso consiste en recubrir la muestra, a alta velocidad (6.000 a 7.000 RPM), con una fotorresina positiva. Posteriormente se hace un recocido a temperaturas cercanas a 95°C para endurecer y secar la resina. A continuación se irradia con luz ultravioleta la zona que se quiere remover de la muestra. El resto de la muestra se protege con una máscara (que tiene la forma del circuito mesa Fig 1A.). Se coloca la muestra en el revelador de la resina que disuelve la resina expuesta a la luz UV. La capa 2 queda protegida por la resina en el área del circuito mesa. Finalmente se ataca la muestra mediante un haz de iones acelerados por un potencial eléctrico (típicamente de 500V) o mediante un ataque químico a base de ácidos. La zona de la muestra que no está protegida por la resina es removida, mientras que la zona delimitada por la misma permanece. De esta manera el patrón de la máscara es transferido a la muestra. Finalmente la resina se remueve en un baño de acetona.

Es indudable que al llevar el presente invento a la práctica, podrán introducirse diversas modificaciones a conveniencia, pero siempre y cuando sin apartarse del espíritu y alcance del invento.

A.6. Reivindicaciones

Habiéndose descrito y determinado la naturaleza del invento y la manera en que el mismo puede ser llevado a la práctica, declarase reivindicar, como invención y de propiedad exclusiva, lo siguiente:

1. Un proceso para la fabricación de sistemas multiferroicos compuestos, caracterizado por comprender los pasos de: depositar una capa inferior de un material ferromagnético sobre un sustrato inerte, realizar un circuito mesa mediante técnicas de litografía, depositar una capa ferroeléctrica sobre dicha capa inferior ferromagnética, y aplicar un electrodo de oro o plata sobre esa estructura.
2. Un proceso para la fabricación de un sistema memristivo de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el paso adicional de conectar uno de los terminales

de corriente y el electrodo superior de manera conjunta a la tierra o masa del circuito.

3. Un dispositivo electrónico de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque la capa ferroeléctrica posee entre 30 y 60nm.
4. Un dispositivo electrónico de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque la capa ferromagnética posee un espesor entre 5 y 10nm.
5. Un dispositivo electrónico de acuerdo con la reivindicación 2, 3 o 4, caracterizado porque la capa ferromagnética se reemplaza por una capa de un material cuya resistencia (R) sea sensible a la polarización eléctrica del ferroeléctrico de manera no par. Es decir $R(P) \neq R(-P)$.
6. Un dispositivo electrónico de acuerdo a la reivindicación 5, caracterizado porque la capa sensible posee un espesor entre 5 y 50nm.

Bibliografía

- [1] Muller, K. A., Burkard, H. Srtio3: An intrinsic quantum paraelectric below 4 k. *Phys. Rev. B*, **19 (7): 3593–3602**, 1979. 2
- [2] Semiconductor wafer inc. URL <http://www.semiwafer.com/products/srtio3.htm>. 2
- [3] Rengifo, M. A. Crecimiento de películas delgadas de $\text{Bi}_2\text{FeTiO}_6$ por magnetron sputtering. *XIV Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados*, 2014. 5
- [4] Clear metals inc. URL <http://clearmetalsinc.com/technology/>. 7
- [5] Laurell technologies. URL <http://www.spincoater.com/what-is-spin-coating.php>. 8
- [6] Microchem, resina micropositTM. URL http://www.microchem.com/PDFs_Dow/S1800.pdf. 9
- [7] Kleiner, R., Koelle, D., Ludwig, F., Clarke, J. Superconducting quantum interference devices: State of the art and applications. *PROCEEDINGS OF THE IEEE*, **92**, 2004. 11
- [8] Wikipedia: Atomic-force microscopy. URL https://en.wikipedia.org/wiki/Atomic-force_microscopy. 13
- [9] Sawyer, C. B., Tower, C. H. Rochelle salt as a dielectric. *Phys. Rev.* 35, 269, **35**, 269, 1930. 14
- [10] Lines, M. E., Glass, A. M. Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials. Oxford Scholarship, 2001. 15, 16
- [11] Circuit de sawyer-tower. URL http://www.wikiwand.com/fr/Circuit_de_Sawyer-Tower. 15
- [12] Fukunaga, M., Noda, Y. New technique for measuring ferroelectric and antiferroelectric hysteresis loops. *Journal of the Physical Society of Japan*, **77**, 2008. 16, 17

-
- [13] Fukunaga, M., Noda, Y. Improvement of the double-wave method for ferroelectric hysteresis loops and its application to multiferroic eumn2o5. *Journal of the Korean Physical Society*, **55**, 2009. 17
- [14] AZoNano. Piezoresponse force microscopy (pfm) - introduction, principles and instrumental aspects of piezoresponse force microscopy by nt-mdt. *azonano.com*, 2010. 18, 19, 20, 21
- [15] Kalinin, S. V., Rar, A., Jesse, S. Decade of piezoresponse force microscopy: Progress, challenges and opportunities. *Condensed Matter Sciences Division, Oak Ridge National Laboratory*. 21
- [16] Afm and piezoresponse materials. URL http://www.nanophys.kth.se/nanophys/facilities/nfl/afm/icon/bruker-help/Content/PiezoResponse_NSV/PiezoelectricEffect.htm. 23
- [17] Félix, L. A. Transporte eléctrico y magnetismo en sistemas electrodo - aislante - electrodo: Hacia el desarrollo de dispositivos del tipo juntura túnel. *Tesis carrera de doctorado en física, División de Resonancias Magnéticas, Centro Atómico Bariloche*, 2015. 24, 35, 57, 64
- [18] Hippel, A. V., Breckenridge, R. G., Chesley, F. G., Tisza, L. High dielectric constant ceramics. *Laboratory for insulation research, Massachusetts Institute of Technology*, 1946. 32
- [19] Lazarevic, Z., Romcevic, N., Vijatovic, M., Paunovic, N., Romcevic, M., Stojanovic, B., *et al.* Characterization of barium titanate ceramic powders by raman spectroscopy. *Institute of Physics, Pregrevica 118, 11080 Belgrade, Serbia*, 2008. 33
- [20] Bilani-Zeneli, O., Rata, A. D., Herklotz, A., Mieth, O., Eng, L. M., Schultz, L., *et al.* Srtio3 on piezoelectric pmn-pt(001) for application of variable strain. *Journal of Applied Physics*, **104**, 2008. 33
- [21] Zener, C. Interaction between the d-shells in the transition metals. ii. ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Phys. Rev.*, **82**, 403, 1951. 36
- [22] Lopes dos Santos, J. M. B., Pereira1, V. M., Castro, E. V., Neto, A. H. Double exchange, magnetism and transport in condensed matter physics. *Universidade do Porto and Boston University*, 2005. 36

- [23] Sirena, M. Magnetorresistencia colosal en sistemas del $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3 + [\gamma]$. *Tesis (licenciatura, Física), Universidad Nacional de Cuyo, Instituto Balseiro*, 2003. [42](#), [44](#)
- [24] Granada, M. Transporte eléctrico en películas delgadas de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$: magnetorresistencia y efecto hall. *Tesis (licenciatura, Física). Universidad Nacional de Cuyo. Instituto Balseiro*, 2001. [45](#)
- [25] Belenky, L. J., Ke, X., Rzechowski, M., Eom, C. B. Epitaxial $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ superlattices. *Journal of applied physics*, **97**, **10J107**, 2005. [46](#)
- [26] Simmons, J. Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film. *J. Appl. Phys.*, **34** **1793**, 1963. [57](#), [60](#), [63](#), [64](#)
- [27] Sirena, M. Roughness influence in the barrier quality of ferroelectric/ferromagnetic tunnel junctions, model, and experiments. *J. Appl. Phys.*, **110** **063923**, 2011. [61](#), [64](#)
- [28] Sirena, M., Avilés Félix, L., Carvacho Vera, G. A., Navarro Fernández, H. L., Steren, L. B., Bernard, R., *et al.* Structural and transport characterization of ultra thin $\text{Ba}_{0.05}\text{Sr}_{0.95}\text{TiO}_3$ layers grown over Nb electrodes for the development of Josephson junctions. *Appl. Phys. Lett.*, **100** **012602**, 2012. [61](#), [64](#), [66](#), [88](#)
- [29] Leon, C. Memristor the missing circuit element. *IEEE Transactions on circuit theory*, **CT-18**, 507, 1971. [68](#)
- [30] Lequeux, S., Sampaio, J., Cros, V., Yakushiji, K., Fukushima, A., Matsumoto, R., *et al.* A magnetic synapse: multilevel spin-torque memristor with perpendicular anisotropy. *Scientific Reports*, **6**, 2016. [70](#)
- [31] Prezioso, M., Merrih-Bayat, F., Hoskins, B. D., Adam, G. C., Likharev, K. K., Strukov, D. B. Training and operation of an integrated neuromorphic network based on metal-oxide memristors. *Nature*, **521**, 61, 2015. [70](#), [71](#)
- [32] Tuma, T., Pantazi, A., Gallo, M. L., Sebastian, A., Eleftheriou, E. Stochastic phase-change neurons. *Nature Nanotechnology*, **11**, 693, 2016. [70](#), [71](#)
- [33] Company, H. P. Electrically actuated switch. *Appl. No.: 11/542986, USA*, 2006. [71](#)
- [34] Chanthbouala, A. A ferroelectric memristor. *Nature Materials*, **11**, 860, 2012. [72](#)

-
- [35] Lequeux, S., Sampaio, J., Cros, V., Yakushiji, K., Fukushima, A., Matsumoto, R., *et al.* Inside the perpendicular spin-torque memristor. *arxiv*, pág. 9, 2016. [72](#)

Agradecimientos

Antes que nada tengo que agradecer a mis viejos y a mi hermano por bancarme todas las locuras que se me ocurren hacer, sin quejarse demasiado. Ni siquiera cuando me pongo a hacer cosas poco aptas para una casa, como usar un torno a las 11 de la noche o usar láseres de clase 4. Aparte de facilitarme muchísimas pequeñas cosas que suman para que pueda hacer lo que me gusta.

Después hay que mencionar a Martín Sirena que siempre estuvo ahí para guiarme con la tesis, desde como orientarla, como vender las ideas y resultados hasta ayudarme con el análisis y las compras de insumos y partes para hacer cosas nuevas. También a toda la gente del laboratorio que siempre estuvo para enseñarme a usar algún equipo, realizar alguna medición o discutir algún tema. Y a los técnicos que están siempre a disposición.

Como no agradecerle al vasco Julian Azcarate, con él siempre se puede contar a cualquier hora, por cualquier problema o necesidad extraña de sala limpia. Si te falta acetona un domingo a las 3 de la tarde seguro que te da una mano.

También a Nadim Morhell, a Hernán Pastoriza y a Alex Fainstein por darme una mano para arrancar con el proyecto del grabador de máscaras. Las largas charlas para definir la óptica, sistemas de enfoque, protocolos del firmware, software, hardware, electrónica y las compras de china que fueron indispensables.

Por último tengo que mencionar a todos mis compañeros de la carrera de grado, con los que siempre se puede tener una charla amena que suele derivar en discusiones de cuántica, teoría de campos o alguna otra cosa similar. Ni hablar de las super pizzas que se han comido en dichas charlas.

Seguro me olvido de un montón de gente, a todos en general, gracias y nos vemos la próxima.

So long, and thanks for all the fish.